

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

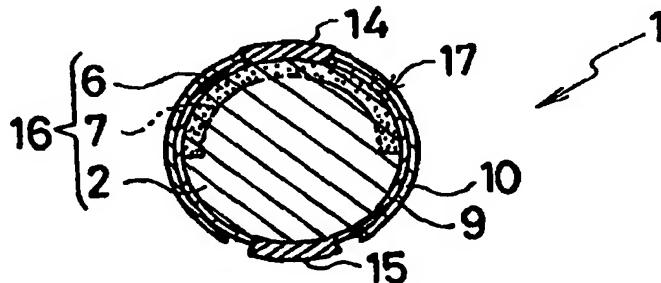
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> H01L 31/042, 31/062, 31/07, 31/102, 33/00, C25B 11/00, G09F 9/33	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO98/15983  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年4月16日(16.04.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP96/02948 <b>(22) 国際出願日</b> 1996年10月9日(09.10.96)  <b>(71) 出願人 ; および</b> <b>(72) 発明者</b> 中田 仗祐(NAKATA, Josuke)[JP/JP] 〒610-01 京都府城陽市久世上大谷112番地の17 Kyoto, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 岡村俊雄(OKAMURA, Toshio) 〒530 大阪府大阪市北区西天満4丁目5番5号 岡村特許事務所 Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AU, CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (CH, DE, FR, GB, NL, SE).  添付公開書類 国際調査報告書

**(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE****(54) 発明の名称** 半導体デバイス**(57) Abstract**

There are disclosed two types of semiconductor devices: a semiconductor device composed mainly of one or more spherical semiconductor elements each of which is constituted by forming a photovoltaic power generating section and a pair of electrodes on a spherical semiconductor crystal and used as a semiconductor photocatalyst, a photodiode, or a solar cell; and a semiconductor device composed mainly of one or more spherical semiconductor elements each of which is constituted by forming a p-n junction and a pair of electrodes on a spherical semiconductor crystal and used as a light emitting diode, any of various kinds of diodes, or a display panel. In the semiconductor photocatalyst (1) shown in the drawing, a p-type diffusion layer (6) and a p-n junction (7) are formed in a spherical n-type silicon semiconductor crystal (2), and a micro-photocell (17) containing a photovoltaic power generating section (16), a pair of electrodes (14 and 15) faced to each other on both sides of the crystal (2), an SiO<sub>2</sub> film (9), and a TiO<sub>2</sub> film (10) having a photocatalytic function are formed on the crystal (2).



BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

半導体球状結晶に光起電力発生部と1対の電極とを形成した1又は複数の球状半導体素子を主体とする半導体デバイスであって、半導体光触媒、フォトダイオード又は太陽電池としての半導体デバイスと、半導体球状結晶にp n 接合と1対の電極とを形成した1又は複数の球状半導体素子を主体とする半導体デバイスであって、発光ダイオード、種々のダイオード又はディスプレイパネルとしての半導体デバイスとが開示されている。図示の半導体光触媒1においては、n型シリコン半導体の球状結晶2にp型拡散層6とp n 接合7が形成され、光起電力発生部16を含むマイクロ光電池17が構成され、球状結晶2の中心を挟んで対向する1対の電極14,15 と、SiO<sub>2</sub> の被膜9と、光触媒機能のあるTiO<sub>2</sub> の被膜10とが形成されている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロバキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

## 明 細 書

## 半導体デバイス

## 5 技術分野

本発明は、半導体の球状結晶にp n接合等を組み込んで1対の電極を設けた粒状の球状半導体素子を有する半導体デバイスに関し、半導体光触媒、太陽電池、ディスプレイパネル又はその他種々の用途に適用し得る半導体デバイスに関するものである。

## 10 背景技術

太陽光等の光を受光して光起電力を発生し、その光起電力により電気化学反応を引き起こす半導体光触媒として、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 等の金属酸化物半導体が実用に供されている。酸化チタンは光化学電池の電極として用いられ、水中に白金電極と酸化チタン電極とを配置し、酸化チタン電極に光を照射すると、水の電気分解が生じることも公知である。更に、金属酸化物半導体の粉末に白金等の金属を担持した光触媒、チタン板の片面に酸化チタンの薄膜を形成してなる電極についての研究も行われている。

しかし、酸化チタンの光触媒は、太陽光による水の電気分解に適用する場合に、太陽光のスペクトルのうちの約410nm以下のスペクトルしか利用できないため光電変換効率が極めて低い。水の電気分解が可能で、太陽光のスペクトルを十分利用できる半導体光触媒や半導体電極の条件としては、水の電解電圧（理論値1.23V）以上の光起電力を有すること、半導体光触媒自身が電解液中で光溶解を起こさない化学的な安定性を有すること、等が必要である。

酸化チタン等の金属酸化物半導体は、エネルギーバンドギャップが大きいため、水の電気分解が可能で、電解液中で溶解しないという長所があるが、約410nmより長い波長の光スペクトルに対して光触媒として機能しないという問題がある。それ故、太陽光を利用して光触媒作用で化学反応を行う場合、太陽光の光スペクトルのごく一部しか利用できないためエネルギー変換効率は極めて低くなってしまう。酸化チタン等の光触媒は、触媒効率を高めるために微粉末の形態で利用されるが、これは電解液中で流動しやすく、再使用の為の回収が難しいとい

う取扱上の問題がある。酸化チタンの粉末に白金等の金属を担持させた光触媒においては、アノードサイト（酸化反応サイト）はカソードサイト（還元反応サイト）が相接近して存在するため、逆反応の可能性が大きく、実用性に欠ける。

一方、米国特許第4,021,323号公報には、ショットタワーの上端に装備した小さなノズルからシリコンの融液を少量ずつ噴射し、ショットタワーから自由落下させてシリコンの球状結晶を製作する技術が記載されている。しかし、この技術では、ノズルからシリコンの融液に不純物が溶け込む可能性があり、また、シリコンの融液の凝固の際に体積膨張を伴うため、また、表面側から凝固が開始するため、最後に凝固する部分が球状結晶の表面に突出して突起部が形成されることから、真球状の球状結晶を製作することができない。但し、NASAのドロップチューブ式実験装置は、電磁浮遊加熱装置を備えているため、材料を浮遊状態に保持したまま溶融して自由落下させることができる。

前記米国特許公報には、シリコンの球状結晶にp-n接合を形成し、これら複数の球状結晶（マイクロ光電池）に共通の金属電極膜を形成した太陽電池アレイが開示されており、また、前記同様の太陽電池アレイを電解液中に浸漬し、太陽光による光起電力で沃化水素酸や臭化水素酸の溶液の電気分解が進行するようにした光化学エネルギー変換装置が開示されている。

前記米国特許公報のシリコン太陽電池アレイでは、個々のマイクロ光電池に1対の電極が形成されておらず、複数のマイクロ光電池に共通の電極を形成するため、個々のマイクロ光電池を独立したものとして取り扱うことができない。それ故、個々の半導体光触媒としてのマイクロ光電池を電解液中に分散配置したり、設置場所を適宜変更したり、回収して再使用したり或いは洗浄したりすることができず、半導体光触媒としての利用上の制約が極めて大きい。しかも、この米国特許公報には、電極に光触媒機能のある半導体を適用する技術、反応活性や反応選択性を考慮して選択した光触媒機能のある半導体を利用する技術については開示されていない。

前記各マイクロ光電池の表面に1対の電極を形成していないため、p-n接合を有する1又は複数の球状半導体素子（受光機能又は発光機能のある球状半導体素子）を独立のセルまたはエレメントとして組み込んだ半導体デバイスを構成することができず、複数の球状半導体素子の電氣的な接続形態も固定されるため、汎

用性・実用性に欠ける。

従来、赤色光、緑色光、青色光を発する３種類の発光ダイオードランプを多数組み込んで構成したカラーディスプレイが実用化されているが、各発光ダイオードランプを微細な構造にすることはできないので、小型・軽量の高解像度のディスプレイに適していない。大型のディスプレイの場合でも、部品数が多く、全体としてシンプルな構造ではなく、組立コストが高価になる。一方、３色の光を発する発光ダイオード素子を集積回路技術を活用して製作可能であるが、製作コストが高価になるし、内部の集積電気回路が複雑化し不良品も発生しやすくなり、実用性に欠ける。

- 10 本発明の目的は、光起電力発生機能と１対の電極を有する粒状の球状半導体素子を備えた半導体デバイス、光電変換効率と汎用性と実用性に優れる半導体光触媒、酸化還元電極間電位を高めた半導体光触媒、酸化還元電極間電位を自由に調節できる半導体光触媒、広範囲の入射光を受光でき半導体素材の利用効率の高い太陽電池としての半導体デバイス、及び、電気的接続の自由度が高く薄い厚さの
- 15 太陽電池としての半導体デバイス、種々のフォトダイオードとしての半導体デバイス等を提供することである。

- 本発明の他の目的は、 $p-n$ 接合による発光機能と１対の電極を有する粒状の球状半導体素子を備えた半導体デバイス、広範囲に光を出射でき半導体素材の利用効率の高い発光エレメントとしての半導体デバイス、電気的接続の自由度が高く
- 20 薄い厚さの発光エレメントとしての半導体デバイス、及び、発光ダイオードやディスプレイパネルや種々のダイオードとしての半導体デバイス等を提供することである。

#### 発明の開示

- 25 本発明の半導体デバイスは、 $p$ 型半導体又は $n$ 型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面又は表面近傍部に組み込まれ球状結晶と協働して光起電力を発生する光起電力発生部と、この光起電力発生部の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも１対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えたものである（第１項）。

球状半導体素子に光が照射されると、光起電力発生部で発生した光起電力が１

対の電極に表れ、1対の電極間に電位差が生じる。この半導体デバイスは、1又は複数の球状半導体素子だけで構成されてもよいし、他の構成要素を含んでもよい。この半導体デバイスが電解液中に浸漬された状態では、正電極から電解液を  
5 通って負電極へ電流が流れる。そのため、正電極では電子を吸収する酸化作用が生じ、負電極では電子を付与する還元作用が生じ、電解液に応じた電気化学反応が生じる。半導体デバイスを大気中や真空中に保持した状態で、球状半導体素子に光が照射されると1対の電極間に電位差が生じ、光エネルギーを電気エネルギーに変換するので、太陽電池やフォトダイオードに適用することができる。

球状半導体素子は1対の電極を有し独立の粒状に構成されているため、複数の  
10 球状半導体素子を並べて電氣的に接続するのに有利であり、その他の構成要素に1又は複数の球状半導体素子を組み込んで半導体デバイスとする場合に、自由度が高く、汎用性に優れ、発生起電力の大きさを自由に設定できる。

一方の極性の電極と他方の極性の電極とを、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されている（第1項に従属の第2項）。このよ  
15 うに電極を構成すると、複数の球状半導体素子を1列に並べて極性の異なる電極同士を接触させるだけで電氣的に直列接続することができ、光起電力によりその接続状態を保持することができる。その直列接続の際には、光を照射した状態において外部電界を印加することにより容易に直列接続することができる。

前記光起電力発生部は、球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及びp n接  
20 合を有する（第2項に従属の第3項）。球状結晶がp型半導体の場合はn型拡散層、球状結晶がn型半導体の場合はp型拡散層が形成される。その拡散層と球状結晶を構成する半導体結晶との境界のp n接合を介して光起電力を発生するので、起電力が高く安定性に優れ、光電変換効率の面で有利である。

前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成された絶縁被膜と、  
25 この絶縁被膜の表面に形成された一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むM I S構造を有する（第2項に従属の第4項）。前記M I Sは、Metal Insulator Semiconductor の略語であり、M I S構造自体は公知技術である。光起電力発生部の構造が簡単化し製作コスト的に有利である。

前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成され一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むショットキー障壁構造を有する（第2項に従属の第

5 項)。前記ショットキー障壁構造も公知技術であり、光起電力発生部の構造を最も簡単化することができ、製作コスト的にも最も有利である。

前記球状半導体素子が、前記光起電力発生部が受光して発生する光起電力により、前記電極と電解液間において電気化学反応を引き起こす半導体光触媒である

5 (第3～5項の何れか1項に従属の第6項)。

前記電気化学反応としては水の電気分解、メタノール水溶液の電気分解、沃化水素酸溶液の電気分解、その他種々の電解液の電気分解が可能である。この場合、半導体デバイスを多数の球状半導体素子のみで構成することができる。そして、電極の材料としては、触媒機能のあるものが望ましく、反応活性と反応選択性  
10 とを基準として反応生成物との関連で選択した材料が適用される。例えば、水素生成用還元電極としては、Ni (ニッケル)、Ru (ルテニウム)、Ir (イリジウム) やこれらの酸化物が望ましいが、これらに限定されない。メタン生成用の還元電極の材料としては、Pd (パラジウム)、Rh (ロジウム) が適するがこれらに限定されない。そして、一方の極性の電極を、光触媒機能のある金属酸  
15 化物半導体で構成する場合には、電気化学反応の活性化電圧が低くて済み、エネルギー変換効率が高くなる。

本半導体デバイスは、多数の前記球状半導体素子を備え、電解液中で球状半導体素子の光起電力発生部で発生する光起電力を介して複数個ずつの球状半導体素子が電気的に直列接続された状態で使用される(第6項に従属の第7項)。この  
20 場合、半導体デバイスは、多数の球状半導体素子以外の構成要素を必要とせず、多数の粒状の球状半導体素子を半導体光触媒として使用することができる。そして、電気化学反応の種類に応じて、球状半導体素子を個々独立の状態で使用したり、 $n$  個 ( $n = 2$  以上の任意の整数) 直列接続して約  $n$  倍の光起電力を発生させたりすることができる。そして、この場合、多数の球状半導体素子を電解液中に  
25 分散配置したり、配置場所を適宜変更したり、回収して再使用したりすることができるため、使用上の自由度が高く、汎用性に優れる。正電極と負電極とを離隔させてあるため、逆反応を防止できるし、球状半導体素子は広い入射方向の光を受光できるから太陽光を利用する場合に有利である。また球状半導体素子は機械的強度にも優れる。

前記球状結晶の表面の電極以外の部分に光透過性の反射防止機能のある絶縁被

膜を形成した（第 6 項に従属の第 8 項）。この絶縁被膜は 1 層の被膜でもよく、また 2 層の被膜でもよい。この絶縁被膜の絶縁作用により電氣的、化学的安定性を確保し、絶縁被膜の反射防止機能により、光の反射率を下げて効率を高めることができる。前記絶縁被膜の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  又は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等の材料を適用することができる。但し、球状結晶の材料との関連において選択するものとする。

前記絶縁被膜の表面に一方の極性の電極に接続された光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の被膜を形成した（第 8 項に従属の第 9 項）。その被膜の光触媒機能により電気化学反応を促進することができる。前記光触媒機能のある金属酸化物半導体としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  等を適用することができる。これらの金属酸化物半導体では、電解液と接する異相界面においてエネルギーバンドギャップが曲がり、正孔と電子とが分離して酸化反応又は還元反応を促進する。

一方の極性の電極の表面と前記絶縁被膜の表面の一部又は全部を覆う光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜を形成した（第 8 項に従属の第 10 項）。その電極被膜の光触媒機能により電気化学反応を促進することができ、さらに酸化還元電極間電位を高めることもできる。

一方の極性の電極は、前記拡散層の表面に形成され拡散層に対してヘテロ接合を形成する光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜で構成された（第 8 項に従属の第 11 項）。前記ヘテロ接合によりキャリアの障壁を低くするとともに、球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層が作る p n 接合の光起電力作用と光触媒機能のある金属酸化物半導体とが協働して光触媒作用を高めることができる。

前記球状結晶は、 $\text{Si}$  又は  $\text{SiGe}$  の半導体、 $\text{GaAs}$  や  $\text{InP}$  等の III - V 族化合物半導体、または  $\text{CuInSe}_2$  等のカルコパイライト系半導体で構成された（第 3 ～ 5 項の何れか 1 項に従属の第 12 項）。

本半導体デバイスは、1 つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ 1 対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された 1 対の外部電極とを有する（第 3 ～ 5 項の何れか 1 項に従属の第 13 項）。この半導体デ

バイスはフォトダイオードに適したものであり、ケースの外側から光を照射すると、1対の外部電極に電位差が発生する。球状半導体素子が透明なケース内に収容されているため、全周360度の広い範囲の入射光を検出可能である。

- 本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する（第3～5項の何れか1項に従属の第14項）。この半導体デバイスは、フォトダイオードアレイや太陽電池アレイに好適のものであり、半導体素子アレイが透明なケース内に収容されているため、全周360度の広い範囲の入射光を検出可能である。そして、直列接続される球状半導体素子の数を調節することにより、光起電力の大きさを適宜調節することができる。

- 前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられた（第14項に従属の第15項）。この半導体デバイスは、全体的としてパネル状又はシート状であり、透明なケースの両面から入射する光を受光して電圧に変換する。しかも、複数行複数列の球状半導体素子は、入射光の入射方向が大きく変動しても確実に受光するので、太陽電池パネルに好適のものである。また、入射光の一部は球状半導体素子とケースとを透過して反対側へ出射するため、窓ガラス兼用の太陽電池パネルになる。

- 本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有する（第3～5項の何れか1項に従属の第16項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着してもよい。その他、第13項の半導体デバイスと同様である。

前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子

アレイに対応する複数対の電極が設けられた（第 16 項に従属の第 17 項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着したため、光の入射効率が高まる。その他、第 15 項の半導体デバイスと同様である。

- 5 本半導体デバイスは、p 型半導体又は n 型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及び p n 接合と、この p n 接合の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも 1 対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えている（第 18 項）。この半導体デバイスにおいて、球状半導体素子の 1 対の電極に電圧を印加すると、球状結晶の半
- 10 導体の種類と、半導体に含む不純物の種類とに応じて p n 接合において発光する。尚、この発光の原理は公知の発光ダイオードの原理と同様であり、発光機構の構成は公知の発光ダイオードのものと同様である。

- それ故、この半導体デバイスは、発光エレメントとして好適のものであるが、その他整流ダイオード等の種々のダイオード等にも適用できる。半導体の種類、
- 15 不純物元素の種類、p n 接合の種類等（つまり、球状半導体素子の構造）は、公知の発光ダイオードに関する技術に基づいて、目的とする発光機能やその他の機能に応じて適宜設定するものとする。この半導体デバイスは、1 又は複数の球状半導体素子だけで構成されてもよいし、他の構成要素を含んでもよい。発光エレメントとして適用する場合、球状半導体素子の内部で発光するため、光出射方向
- 20 が限定されず、全方向へ出射することになる。球状半導体素子は 1 対の電極を有し独立の粒状に構成されているため、個々の球状半導体素子に個別に通電線を接続するのに有利であり、その他の構成要素に 1 又は複数の球状半導体素子を組み込んだ半導体デバイスとする場合に、自由度が高く、汎用性に優れ、発光能力等を自由に設定できる。

- 25 前記球状結晶の表面のうち電極以外の部分に光透過性の絶縁被膜を形成してある（第 18 項に従属の第 19 項）。前記絶縁被膜は、1 層の被膜でもよく、2 層の被膜でもよい。この絶縁被膜の絶縁作用により電気的、化学的安定性を確保できる。ここで、一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されている（第 19 項に従属の第 20 項）。このように電極を構成すると、複数の球状半導体素子を 1 列に並べて極

性の異なる電極同士を接触させるだけで電氣的に直列接続することができる。

本半導体デバイスは、1つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する（第20項に従属の第21項）。この半導体デバイスは、整流ダイオードや可変容量ダイオード等に好適のものであり、1対の外部電極を介して球状半導体素子の1対の電極に電圧を印加することができる。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有する（第20項に従属の第22項）。1対の外部電極に電圧を印加すると、半導体素子アレイの複数の球状半導体素子が発光するため、この半導体デバイスは、発光ダイオードアレイとして好適のものである。半導体素子アレイが透明なケース内に収容されているため、全周360度の広い範囲へ光を出射する。そして、直列接続される球状半導体素子の数を調節することにより、発光能力を適宜調節することができる。

前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられている（第22項に従属の第23項）。この半導体デバイスは、全体としてパネル状又はシート状であり、透明なケースの両面から光を出射するが、片面に反射被膜を形成し、他面側へのみ光を出射させることもできる。複数行複数列の球状半導体素子から発光させると、面発光状態となるため、面発光デバイスとして好適である。

本半導体デバイスは、複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有する（第20項に従属の第24項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着してもよい。その他、第22項の半導体デバイスと同様である。

前記半導体素子アレイが複数行設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられた（第 2 4 項に従属の第 2 5 項）。前記ケース部材はシリコン樹脂等の合成樹脂材料で構成することが望ましく、半導体素子アレイをケース部材の内部に埋設状に装着したため、光の出射効率が高まる。その他、第 2 3 項の半導体デバイスと同様である。

本半導体デバイスは、前記球状半導体素子に電圧を印加して発光させる発光機能のある装置である（第 2 1 ～ 2 5 項の何れか 1 項に従属の第 2 6 項）。

本半導体デバイスでは、複数の前記球状半導体素子が複数行複数列のマトリックス状に配設され、これら複数の球状半導体素子が透明のパネル状のケース部材内に収容され、個々の球状半導体素子の 1 対の電極に夫々電圧が選択的に印加されて発光するディスプレイパネルとして機能する装置である（第 1 8 項に従属の第 2 7 項）。この半導体デバイスは、全体としてパネル状であり、透明なケースの両面から光を出射するが、片面に反射被膜を形成し、他面側へのみ光を出射させることもできる。大型のディスプレイパネルの場合には、球状半導体素子の直径は数 mm の大きさでもよいが、CRT ディスプレイや液晶ディスプレイ位の大きさの小型のディスプレイパネルの場合には、球状半導体素子の直径は 2 0 0 ～ 3 0 0  $\mu$  m 位の大きさとする。尚、各球状半導体素子から出射する光が隣接する球状半導体素子の方へ漏洩しないように、球状半導体素子間を光学的に遮断する微細な仕切り壁を形成することが望ましい。

ここで、単色のディスプレイパネルの場合には、1 種類の球状半導体素子を適用する。カラーのディスプレイパネルの場合には、赤、緑、青の 3 色の光の合成によりフルカラーの光を発生させる必要があるので、前記複数の球状半導体素子は、赤色光を発生可能な複数の第 1 球状半導体素子と、緑色光を発生可能な複数の第 2 球状半導体素子と、青色光を発生可能な複数の第 3 球状半導体素子とからなり、第 1 ～ 第 3 球状半導体素子がマトリックスの各行方向に交互にサイクリックに配設されるとともに各列方向に交互にサイクリックに配設されている（第 2 7 項に従属の第 2 8 項）。

前記第 1 ～ 第 3 球状半導体素子における各球状結晶が n 型 GaAs 半導体からなり、その球状結晶に形成される拡散層が p 型不純物としての Zn を含む（第 2

8 項に従属の第 29 項)。そして、第 1 球状半導体素子の球状結晶の表面には赤  
外光を赤色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第 2 球状半導体素子の球  
状結晶の表面には赤外光を緑色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第 3  
球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を青色光に変換する蛍光体を含む被  
5 膜が形成されている（第 29 項に従属の第 30 項）。こうして、第 1～第 3 球状  
半導体素子を、蛍光体を含む被膜以外は同じ構造に構成することができ、同じ駆  
動電圧で駆動することができる。

#### 図面の簡単な説明

- 10 図 1～図 17 は本発明の実施形態 1 を示す図であり、図 1 は半導体の球状結晶  
の断面図であり、図 2 は球状結晶を被膜で覆った状態の断面図であり、図 3 は球  
状結晶を被膜で覆い樹脂膜でマスクした状態の断面図であり、図 4 はマスク後に  
エッチング処理した状態の断面図であり、図 5 は p 型拡散層を形成した球状結晶  
の断面図であり、図 6 は球状結晶の表面に被膜を形成した状態の断面図であり、  
15 図 7 は感光性樹脂膜でマスクし開口を形成した状態の断面図であり、図 8 は半導  
体光触媒の断面図であり、図 9 は半導体球状結晶製造装置の構成図であり、図 1  
0 の (a) は融解直後の融液の温度分布図、(b) は落下開始直後の融液の温度  
分布図、(c) は赤外線ヒータで加熱した直後の融液の温度分布図、(d) は凝  
固開始直前の融液の温度分布図であり、図 11 は変更形態 1 の半導体光触媒の断  
20 面図であり、図 12 は変更形態 2 の半導体光触媒の断面図であり、図 13 は変更  
形態 3 の半導体光触媒の断面図であり、図 14 は変更形態 4 の半導体光触媒の断  
面図であり、図 15 は半導体光触媒付き電解装置の断面図であり、図 16 は部分  
的に変更した半導体光触媒付き電解装置の要部断面図であり、図 17 は部分的に  
変更した半導体光触媒付き電解装置の要部断面図である。
- 25 図 18～図 28 は本発明の実施形態 2 を示す図であり、図 18 は太陽電池セル  
の断面図であり、図 19 は変更形態 1 の整流ダイオードの断面図であり、図 20  
は変更形態 2 のフォトダイオードの断面図であり、図 21 は変更形態 3 の太陽電  
池デバイスの断面図であり、図 22 は図 21 の太陽電池デバイスの平面図であり  
、図 23 は別の太陽電池デバイスの断面図であり、図 24 は変更形態 3 の太陽電  
池モジュールの断面図であり、図 25 は図 24 の太陽電池モジュールの平面図で

あり、図 2 6 は別の太陽電池モジュールの断面図であり、図 2 7 は図 2 6 の太陽電池モジュールの平面図であり、図 2 8 は太陽電池モジュールを用いた電気分解装置の断面図である。

図 2 9 ～図 3 4 は本発明の実施形態 3 を示す図であり、図 2 9 は 3 色の発光ダイオードを組み込んだディスプレイパネルの構成図であり、図 3 0 はディスプレイパネルの電気回路の要部を示す図であり、図 3 1 は半導体の球状結晶の断面図であり、図 3 2 は p 型拡散層と p n 接合を形成した球状結晶の断面図であり、図 3 3 は電極を形成した球状結晶の断面図であり、図 3 4 は発光ダイオードの断面図であり、図 3 5 は図 2 9 の I I X V - I I X V 線断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について図面を参照して説明する。

実施形態 1 (図 1 ～図 1 7 参照)

本実施形態の半導体デバイスは、以下に説明する半導体光触媒を複数個単に集合した集合体で構成される。

最初に、半導体光触媒の構造について簡単に説明する。

図 8 に示すように、この半導体光触媒 1 (球状半導体素子に相当する) においては、n 型シリコン半導体製の球状結晶 2 と、この球状結晶 2 の上半部の表面部に形成された p 型拡散層 6 であって球状結晶 2 に含まれる p 型拡散層 6 と、1 対 20 の電極 1 4, 1 5 と、球状結晶 2 の表面のうちの電極 1 4, 1 5 以外の部分を覆う  $\text{SiO}_2$  (酸化シリコン) の被膜 9 と、この  $\text{SiO}_2$  の被膜 9 の表面に形成された  $\text{TiO}_2$  (酸化チタン) の被膜 1 0 とを備えている。球状結晶 2 の表面部に p n 接合 7 を含む光起電力発生部 1 6 が形成され、球状結晶 2 と光起電力発生部 1 6 とでマイクロ光電池 1 7 が構成されている。この独立の粒状の半導体光触媒 25 1 は、電解液中に浸漬された状態で外部から供給される光によりマイクロ光電池 1 7 で生じる光起電力を介して電気化学反応を引き起こすようになっている。

次に、半導体光触媒 1 の構造と製造方法と作用等について説明する。

第 1 工程において、図 1 に示すように、球状の n 型シリコン半導体からなる球状結晶 2 を製作する。この球状結晶 2 は、不純物濃度が約  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の n 型シリコン半導体を用いて例えば直径約 1.5 mm の真球状に形成する。こ

のような真球状の球状結晶 2 は、シリコン半導体の顆粒を電磁浮遊加熱装置により溶融し、次に浮遊を解除してそのまま落下チューブ内を自由落下させながら凝固させることにより、滑らかな表面の球状結晶 2 として製作することができる。そして、必要に応じて、不活性ガス雰囲気中で 600～900℃の温度に加熱してアニールすることで、結晶構造の改善を図ることができる。尚、この第 1 工程の球状結晶 2 の製造方法については、図 9、図 10 に基づいて後述する。

次に、第 2 工程において、図 2 に示すように、球状結晶 2 を公知の方法により酸素を含む雰囲気中で約 1150℃に加熱し、表面全体に厚さ約 1 μm の SiO<sub>2</sub>（酸化シリコン）の被膜 3 を形成する。次に、第 3 工程において、図 3 に示すように、被膜 3 を形成した球状結晶 2 を例えばガラス製の支持板 4 上に載置した状態で、その支持板 4 上に球状結晶 2 の半径程度の厚さの耐酸性合成樹脂の液状の樹脂膜 5 を形成し、球状結晶 2 の下半部を樹脂膜 5 で覆った状態にしてから、樹脂膜 5 を固化させる。

次に、第 4 工程において、希釈したフッ酸水溶液を用いて、球状結晶 2 のうちの樹脂膜 5 から露出した部分をエッチングし、SiO<sub>2</sub> の被膜 3 を溶して除去する。その結果、図 4 のようになる。次に、第 5 工程において、図 5 に示すように、樹脂膜 5 を溶剤で溶解させ、球状結晶 2 を支持板 4 から取外し、適当な洗浄液を用いて球状結晶 2 の表面を洗浄し、次に、p 型拡散層 6 を形成する為の不純物元素を、公知の方法で球状結晶 2 の上半部の表面部に熱拡散して、p 型拡散層 6 を形成する。

この場合、例えば、球状結晶 2 の下半部の表面を覆う被膜 3 を拡散マスクとして、不純物元素としての B（ボロン）を熱拡散して、p 型拡散層 6 を形成する。前記熱拡散により、p 型拡散層 6 の表面には、被膜 3 に連なる SiO<sub>2</sub> の被膜 8 が付随的に形成される。その結果、球状結晶 2 と p 型拡散層 6 との間の pn 接合 7 は、球状結晶 2 の表面から約 0.5～0.8 μm の深さに形成される。外部から太陽光等の光を受光しているとき、pn 接合 7 は、光励起されたキャリア（電子と正孔）を分離して光起電力を発生する。

次に、第 6 工程において、希釈したフッ酸水溶液を用いてエッチング処理することにより、球状結晶 2 の表面の被膜 3、8 を除去する。次に、公知の技術である物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）により、図 6 に示すように、p

型拡散層 6 を含む球状結晶 2 の表面に、p n 接合 7 の表面を不活性化させる為の  $\text{SiO}_2$  の被膜 9 を形成し、この被膜 9 の表面に  $\text{TiO}_2$  (酸化チタン) の被膜 10 を形成する。

前記被膜 9, 10 は、p n 接合 7 の表面のリーク電流を少なくし、安定化を図  
5 るとともに屈折率の違いにより表面での光反射を少なくする。つまり、両被膜 9, 10 は p n 接合 7 を保護し表面を不活性化する絶縁膜兼不活性化膜であり、光の反射を防止する光反射防止膜として機能する。前記  $\text{TiO}_2$  は、n 型の半導体であり光触媒機能を有するため、入射光のうちの約 420 nm 以下の波長の光は、 $\text{TiO}_2$  の被膜 10 で吸収され、それよりも長い波長の光は  $\text{SiO}_2$  の被膜 9  
10, 10 を透過して球状結晶 2 に吸収される。

両被膜 9, 10 の膜厚は、p n 接合 7 の不活性化膜としての機能と被膜 10 による光触媒機能と、受光するスペクトルに対する透過度合い等を考慮して設定される。シリコン半導体球状結晶 2 の場合、 $\text{SiO}_2$  の被膜 9 の厚さは約 0.3 ~ 0.7  $\mu\text{m}$ 、 $\text{TiO}_2$  の被膜 10 の厚さは約 0.3 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  である。

15 次に、第 7 工程において、図 7 に示すように、球状結晶 2 の下端部と p 型拡散層 6 の頂部とに、球状結晶 2 の中心を挟んで相対向するようにオーミックコンタクト (電極 14, 15) を形成する。最初に、公知のフォトリソグラフィとプラズマエッチング法などにより、2 層の透明な被膜 9, 10 に、直径約 0.5 mm の 1 対の開口部 11, 12 を形成する。この場合、耐蝕性感光樹脂膜 13 により  
20 マスクした状態で、1 対の開口部 11, 12 を形成する。

次に、第 8 工程において、図 7 の 1 対の開口部 11, 12 から球状結晶 2 に対して公知の蒸着技術により  $\text{Ti}$  (チタン) を蒸着し、次に  $\text{Ni}$  (ニッケル) を蒸着して、0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  の厚さの 1 対のオーミックコンタクトを形成し、その後真空中において 200 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  にてシンター処理するとともに、耐蝕性感  
25 光樹脂膜 13 を灰化除去する。こうして、球状結晶 2 の p 型拡散層 6 の頂部に正電極 14 を、球状結晶 2 の下端部に負電極 15 を形成する。これら電極 14, 15 は、外部回路に対して電流を出し入れする出入口となる。以上のようにして、図 8 に示すような個々独立の粒状の半導体光触媒 1 が得られる。尚、以上は 1 個の半導体光触媒 1 を製作する一例を説明したが、実際には複数個の半導体光触媒 1 をまとめて製作することになる。

この半導体光触媒 1 を多数集合した集合体は、後述するように、予め選択された電解液中に浸漬した状態において外部から光を照射させて電気化学反応を引き起こすのに適用される。電極 1 4, 1 5 の材料としては、触媒機能のあるものが望ましく、反応活性と反応選択性の基準で電解反応で生成すべき対象に応じて選択する。例えば、水の電気分解において、水素発生用還元電極として、前記 N i の他、R u、I r、これらの酸化物の何れかが望ましい。また、C O<sub>2</sub> ガスを水で光還元し C H<sub>4</sub> ガスの生成を行う還元電極として P d、R h 等が適している。

次に、前記半導体光触媒 1 の作用について説明する。

この半導体光触媒 1 を電解液中に浸漬し外部から光を照射して電解液を電気分解する場合を例として説明する。半導体光触媒 1 に太陽光のような広いスペクトル分布の光が照射されると、正電極 1 4 がプラス、負電極 1 5 がマイナスとなる光起電力が発生する。これは、被膜 9, 1 0 を透過して p n 接合 7 の近傍で吸収された光によるものである。

両電極 1 4, 1 5 間に発生する最大の開放電圧は約 0. 6 V である。一方、n 型半導体である T i O<sub>2</sub> の被膜 1 0 の表面に光が入射すると、約 4 2 0 nm 以下の波長の光は被膜 1 0 で吸収され、その光触媒作用で複数の電子と正孔とが生成される。T i O<sub>2</sub> の被膜 1 0 には、電解液等の異相界面に接する表面においてエネルギーバンドギャップが曲がりショットキー障壁に類似のポテンシャル障壁ができる。そのため、生成された電子は正電極 1 4 へ移動し、正孔は界面で電子を奪い光励起により得たエネルギーバンドに近いエネルギーを失って消失する。これは、T i O<sub>2</sub> の被膜 1 0 の表面において電子を奪う酸化作用が発生することを意味する。これと同時に、シリコンの p n 接合 7 による光起電力で正電極 1 4 も界面で電子を奪う酸化作用を発揮する。T i O<sub>2</sub> の被膜 1 0 は、正電極 1 4 と電気的に接するため、単独の場合と比較して、p n 接合 7 による光起電力分がバイアスとして印加され、酸化電位が高くなり、より高エネルギーの電子を奪うことが可能になる。負電極 1 5 は、電解液等の異相界面において外部へ電子を付与する還元作用を発揮する。このように、半導体光触媒 1 は、光入力だけで電気化学反応を自動的に引き起こす光触媒としての機能を発揮することになる。

以上説明した半導体光触媒 1 は、次の効果を奏する。

(a) 球状結晶 2 にその球状結晶 2 と協働して光起電力を発生する光起電力発生

部 1 6 を形成してなるマイクロ光電池 1 7 を構成し、その正電極 1 4 に電氣的に接続された光触媒機能を有する  $TiO_2$  の被膜 1 0 を形成したので、電極 1 4、1 5 における活性化過電圧を大きくする必要がなくエネルギー変換効率の高い半導体光触媒が得られる。

- 5 (b) シリコン半導体の球状結晶 2 における p n 接合 7 におけるエネルギーバンドギャップと、 $TiO_2$  等の光触媒機能のある金属酸化物半導体におけるエネルギーバンドギャップとを適切に組み合わせることにより、電極間電位差を電気化学反応に適合する電位差に設定し、必要な反応生成物の選択性を高めることができる。
- 10 (c)  $TiO_2$  のようなエネルギーバンドギャップの大きい光化学的に安定した酸化物薄膜で、球状結晶 2 の表面を電気化学的に保護するとともに光触媒の機能と光反射防止膜の機能を発揮させているので、製造コストを低くでき、エネルギー変換効率と信頼性の高い半導体光触媒 1 を実現することができる。
- (d) 半導体光触媒 1 が比較的小さな球に形成され、球は機械的な強度に優れ、
- 15 破損しにくく、液体中において自由に移動させることができるため必要な所に分散配置できる。しかも、正電極 1 4 と負電極 1 5 とを球状結晶 2 の中心を挟んで対向する位置に形成してあるため、光を照射した状態で、外部から電界を印加することにより、複数の半導体光触媒 1 を電氣的に直列接続することができる。
- (e) 半導体光触媒 1 は、その表面の球面で受光するため、光の入射方向の影響
- 20 が少なく、散乱光のような広い入射角度に対する高い感度を有する。
- (f) 第 1 工程において球状結晶 2 を製作する際、浮遊状態で熔融し、溶液の表面張力を利用して球状化し固化するため、球状結晶 2 の表面にストレスや格子欠陥が残らず、融液を収容する容器から不純物が混入することのない高品質のものとなる。特に、融液を落下チューブ内を自由落下させながら固化させて球状結晶
- 25 にする場合には、真球度がよく、組成の分布が均一で結晶欠陥が少ない高品質のものとなる。

次に、前記第 1 工程においてシリコン半導体の球状結晶 2 を製作する球状結晶製造装置と半導体球状結晶製造方法について説明する。

図 9 に示すように、球状結晶製造装置 101 は、直径 5 ～ 10 cm で高さ約 1.4 m の鉛直の落下チューブ 110 と、落下チューブ 110 の上端部の外側に配置した電

磁浮遊加熱装置112 と、アフターヒータとしての赤外線ヒータ113 と、原料体 2 a を 1 個ずつ供給する原料供給装置111 と、落下チューブ110 の下端に連なる収容部114 内に収容されたシリコンオイル槽115 と、落下チューブ110 内の空気を吸引する真空ポンプ116 と、ガス供給装置117 と、配管系及びバルブ類と、高速度カメラ118a～118cと、これらの機器を制御する制御ユニット120 等で構成されている。尚、工場の 1 階～5 階のフロア103a～103eも図示してある。

原料供給装置111 は、供給器121 と、多数の顆粒状の原料体 2 a を収容し 1 個ずつ供給するパーツフィーダ122 とを備え、パーツフィーダ122 は、原料体 2 a を予熱する機能と抜気する機能とを有する。供給器121 のケース123 は、電磁開閉弁124 を有する吸引管125 で真空ポンプ116 に接続され、受入器126 は、電磁開閉シャッター127 を有する通路128 でパーツフィーダ122 に接続され、受入器126 の出口通路129 には電磁開閉シャッター130 が設けられ、受入器126 には複数の微小孔を介してケース123 内の真空が導入される。製造装置101 の稼働中には、電磁開閉弁124 は開かれて供給器121 内は真空状態である。パーツフィーダ122 から原料体 2 a を供給する場合、電磁開閉シャッター130 を閉じ、電磁開閉シャッター127 を開いて受入器126 内に原料体 2 a を供給してから電磁開閉シャッター127 を閉じる。真空ポンプ116 に接続された吸引管133 ～135 には、電磁開閉弁136 ～138 が設けられている。必要に応じて、落下チューブ110 内に不活性ガスや酸化性ガスを流すことができるように、ガス供給装置117 と、ガス供給管139 と、分岐管139a, 139bと、ガス排出管141 と、電磁開閉弁140, 142 とが設けられている。但し、落下チューブ110 内を真空に維持する場合には、ガス供給装置117 は停止し、電磁開閉弁140, 142 は閉じられている。

電磁浮遊加熱装置112 は、上部コイルと、下部コイルと、高周波電流発生装置119 等で構成され、上部コイルで上向きの磁力線が発生し、下部コイルで下向きの磁力線が発生し、高周波数で変化する磁力線により原料体 2 a に誘導電流が発生し、原料体 2 a が上下のコイルの中間位置にあるとき、誘導電流に磁力線から作用する上向きの力と下向きの力とが均衡して原料体 2 a が浮遊状態を保持し、誘導電流の発熱作用で原料体 2 a が加熱される。そして、原料体 2 a が原料融液 2 b になると高周波電流が遮断され、原料融液 2 b が自由落下を開始する。この自由落下により原料融液 2 b は、 $10^{-5}$  G の微小重力状態において表面張力の作

用で真球状になる。

赤外線ヒータ113 は、原料融液 2 b の表面部のみを少し加熱する為のものであり、電磁浮遊加熱装置112 との間に所定距離以上離して落下チューブ110 の外側に環状に配置されている。この赤外線ヒータ113 は、赤外線放射セラミックスからなる円筒状のヒータ本体を有し、このヒータ本体へ供給する電流を制御すること  
5      とで、加熱能力を精密に制御することができる。原料融液 2 b は、自転しながら落下してくるため、赤外線ヒータ113 により原料融液 2 b の表面部のみが一様に加熱される。

次に、製造装置101 を用いて、n型シリコンの原料体 2 a を供給して球状結晶  
10      2 を製造する時の作用について説明する。最初の準備段階において電磁開閉弁124 , 136 ~138 が開かれ、真空ポンプ116 が作動され、落下チューブ110 内は所定の真空状態にされる。受入器126 には1個の原料体 2 a が収容され、赤外線ヒータ113 には予め設定された電流が通電されている。次に、電磁浮遊加熱装置112 に通電され、電磁開閉シャッター130 が開かれて原料体 2 a が落下し、その原料体 2 a は電磁浮遊加熱装置112 により所定の微小時間の間浮遊状態で加熱され  
15      、原料融液 2 b になる。このときの原料融液 2 b の温度分布は、図 10 (a) に示すように、原料融液 2 b の内部と表面部とがほぼ一樣になる。

次に、電磁浮遊加熱装置112 への通電が遮断されると、原料融液 2 b が落下チューブ110 の真空中を落下し始める。最初低速で落下するため、原料融液 2 b が  
20      赤外線ヒータ113 の上端のレベルまで落下する微小時間の間に放射冷却されて放熱する。このとき、原料融液 2 b の表面部から放熱するため、原料融液 2 b の内部よりも表面部の方が低温になる（図 10 (b) の温度分布参照）。この落下開始後には、原料融液 2 b は微小重力状態になるため、原料融液 2 b の表面張力の作用で真球状になる。

次に、赤外線ヒータ113 の内部を落下中に、原料融液 2 b の表面部のみが加熱され、原料融液 2 b の温度分布は図 10 (c) に示すように、原料融液 2 b の内部よりも表面部の方が高温になる。次に、赤外線ヒータ113 の下方へ落下しながら、原料融液 2 b は放射冷却により放熱し、原料融液 2 b の表面張力の作用で真球状の球状結晶 2 に凝固する。

赤外線ヒータ113 を通過後、放射冷却が進行して、凝固点  $T_0$  近くまで温度低

- 下した状態における原料融液 2 b の温度分布は、図 10 (d) に実線又は 2 点鎖線で示すようになる。その状態で凝固が開始するため、原料融液 2 b の内部と表面の両方から凝固する。そのため、凝固中に体積膨張しても、球状結晶 2 の表面部に突起部が形成されることがなく、球状結晶 2 の内部歪みも非常に小さくなる
- 5   。その後、落下チューブ 110 内のほぼ中段部のレベルで凝固が完了した球状結晶 2 は、シリコンオイル槽 115 内のシリコンオイル内へ落下し、そこに収容されて完全に冷却される。尚、前記のように球状結晶 2 の内部歪みが小さくなるものの、球状結晶 2 の全体が単結晶にならない場合には、その後アニール処理することで球状結晶 2 の全体を単結晶にすることができる。
- 10   以上のようにして、突起部の無い真球状の球状結晶 2 を製造することができる。尚、仮に突起部が形成されとしても、焼鈍処理の際に消滅する位の非常に小さな突起部が形成されるだけである。また、原料融液 2 b の表面部が内部よりも先に凝固しないため、原料体 2 a の表面に付着した気泡が球状結晶 2 に混入しなくなる。原料融液 2 b は微小重力状態下に凝固して球状結晶 2 になるため、熱対
- 15   流、浮力、沈降の影響を受けずに成分が均一に分布した球状結晶 2 となる。

変更形態 1 . . . (図 11 参照)

- 次に、前記半導体光触媒 1 を部分的に変更した半導体光触媒 1 A について説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図 11 に示すように、この半導体光触媒 1 A においては、前記  $TiO_2$  の被膜
- 20   10 に代えて  $Si_3N_4$  (窒化シリコン) の被膜 20 (膜厚さ約 0.3 ~ 0.7  $\mu m$ ) が PVD や CVD 法により形成され、さらに、球状結晶 2 の上半部の大部分の表面であって正電極 14 の表面を含む部分を覆う  $TiO_2$  の電極被膜 21 (膜厚約 1.0  $\mu m$ ) が PVD や CVD 法により形成されている。正電極 14 は  $TiO_2$  の電極被膜 21 でマスクされるため、直接外部界面と電子の交換はできな
- 25   いが、その代わりに、電極被膜 21 が酸化作用を行う正電極として機能する。

前述のように、 $TiO_2$  の電極被膜 21 の表面においてエネルギーバンドが曲がっているため、受光すると複数の電子と正孔の対が発生し、異相界面に正孔が集まり、これが負電極 15 に対してプラス電位となり、外部に電流を流すように作用する。その電流が流れるとき、光触媒機能のある電極被膜 21 の表面で酸化作用が生じ、負電極 14 の表面で還元作用が生じる。この半導体光触媒 1 A が太

陽光を受光すると、 $TiO_2$  の電極被膜 21 が約 410 nm 以下の波長の短波長側の光を吸収し、それよりも長波長側の光はマイクロ光電池 17 に吸収される。

- p n 接合部 7 で発生した光起電力は、電極被膜 21 に対するバイアスとなって電極被膜 21 の表面電位を高める。このため、電極被膜 21 における酸化電圧が
- 5 高められ、電気化学反応に利用可能な電気エネルギーが高くなる。 $TiO_2$  のようにエネルギーバンドギャップがシリコン半導体の球状結晶 2 よりも大きく、短波長の光を吸収して電子と正孔とを光励起する電極被膜 21 を形成したため、広いスペクトル分布をもつ太陽光のような光を効率よく化学エネルギーに変換することができ、しかも、酸化と還元の間電極間電位を大きくすることができる。

10 変更形態 2・・・(図 12 参照)

- 次に、前記半導体光触媒 1 を部分的に変更した半導体光触媒 1 B について説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図 12 に示すように、球状結晶 2 の下半部の表面のうちの負電極 14 の表面以外の部分を覆う  $SiO_2$  の被膜 9 A (膜厚約 0.3～0.7  $\mu m$ ) と、この被膜
- 15 9 A の表面を覆う  $Si_3N_4$  の被膜 20 A (膜厚さ約 0.3～1.0  $\mu m$ ) とが、PVD や CVD 法で形成され、p 型拡散層 6 の表面にはその大部分を覆う  $TiO_2$  の電極被膜 22 (膜厚約 0.3～0.7  $\mu m$ ) が p n 接合 7 に接触しないように形成され、p 型拡散層 6 と被膜 22 との間に p 型拡散層 6 に対してエネルギーバンドギャップの異なるヘテロ接合 23 が形成されている。

- 20 この半導体光触媒 1 B を製造する場合、球状結晶 2 の表面の全面に被膜 9 A, 20 A を形成し、その後電極被膜 22 に対応する部分をエッチングにて除去してから電極被膜 22 を形成するとともに、被膜 9 A, 20 A に開口部を形成して負電極 15 を形成すればよいが、この方法に限定されず種々の公知の技術により製造することができる。

- 25 前記半導体光触媒 1 B に太陽光等の光が照射されると、電極被膜 22 の表面に正孔が集まり、異相界面において電子を奪う酸化電極として機能する。マイクロ光電池 17 の光起電力が電極被膜 22 の表面電位を高め、変更形態 1 の半導体光触媒 1 A と同様に作用する。ここで、入射光を遮る金属の正電極がないので、光電変換効率が高まる。そして、ヘテロ接合 23 によりキャリアの障壁が低くなるため、電極被膜 22 の表面全体が効率の良い光触媒として機能する。

変更形態 3 . . . (図 1 3 参照)

次に、前記半導体光触媒 1 を部分的に変更した半導体光触媒 1 C について説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図 1 3 に示すように、球状結晶 2 A は、前記 p 型拡散層 6 のない n 型シリコン半導体からなる球状結晶であり、この球状結晶 2 A の表面には、負電極 1 5 を除く全面に  $\text{SiO}_2$  の被膜 2 4 (膜厚約 1.5 ~ 3.0 nm) が形成され、球状結晶 2 A の上半部において被膜 2 4 の表面を覆う例えば Ti や Ni の被膜からなる金属被膜 2 5 (膜厚約 10 ~ 15 nm) が形成されている。この M I S 構造では、球状結晶 2 A の  $\text{SiO}_2$  の被膜 2 4 の内側の部分に、p n 接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、表面近くにエネルギーバンド屈曲層 6 C を含む光起電力発生部 1 6 C が形成され、マイクロ光電池 1 7 C となる。

変更形態 4 . . . (図 1 4 参照)

次に、前記半導体光触媒 1 を部分的に変更した半導体光触媒 1 D について説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。図 1 4 に示すように、球状結晶 2 A は、前記 p 型拡散層 6 のない n 型シリコン半導体からなる球状結晶であり、この球状結晶 2 A の上半部には、例えば Ti や Ni の被膜からなる金属被膜 2 7 (膜厚約 10 ~ 15 nm) が形成され、球状結晶 2 A の下半部の表面には、負電極 1 5 を除いて  $\text{SiO}_2$  の絶縁被膜 9 D (保護膜) (膜厚約 0.3 ~ 0.7  $\mu\text{m}$ ) が形成されている。このショットキー障壁の構造では、球状結晶 2 A の金属被膜 2 7 の内側の部分に、p n 接合とよく似た状態にエネルギーバンドの屈曲が起き、n 型半導体である球状結晶 2 A の表面近くに、エネルギーバンド屈曲層 6 D を含む光起電力発生部 1 6 D が形成され、マイクロ光電池 1 7 D を構成している。

本発明の半導体光触媒は以上説明したものに限定されるものではなく、次のような変更を付加した形態で実施することもある。

(1) 前記光触媒として活用するエネルギーバンドギャップの大きな  $\text{TiO}_2$  の被膜 1 0 や電極被膜 2 1, 2 2 は必須不可欠のものではなく、 $\text{TiO}_2$  の被膜 1 0 を省き、不活性化と反射防止の目的で、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の被膜を  $\text{SiO}_2$  の被膜 9 の表面に形成し、マイクロ光電池 1 7 の全体を保護するようにしてもよい。この場合、酸化還元電圧は、正電極 1 4 と負電極 1 5 間に生じる p n 接合 7 の開放電

圧で制限されるが、電極 14, 15 における触媒作用は残る。

(2) 球状結晶 2 を p 型シリコン半導体で構成し、前記 p 型拡散層 6 の代わりに n 型拡散層を形成してもよい。また、球状結晶 2, 2A に適用する n 型または p 型の半導体としては、Si 半導体に限定されず、SiGe、SiC 等の半導体、  
5 GaAs や InP 等の III - V 族化合物半導体、CuInSe<sub>2</sub> 等のカルコパイライト系半導体などを適用することができる。また、前記 pn 接合 7 がヘテロ接合であってもよい。また、図 13 に示した M I S 構造も一例にすぎず、種々の M I S 構造を適用可能であり、図 14 に示したショットキー障壁も一例にすぎず、種々のショットキー障壁を適用可能である。

10 (3) 反射防止膜として使用できる不活性化機能のある材料としては、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の他に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 又は Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等を適用することができる。但し、球状結晶 2, 2A の材料との関連において選択するものとする。

(4) 前記光触媒機能のある TiO<sub>2</sub> の被膜 10 や電極被膜 21, 22 の代わりに、  
15 SrTiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 等の光触媒機能のある金属酸化物半導体の被膜を適用してもよい。また、半導体光触媒 1 ~ 1D の大きさも前記実施形態のものに限定されず、より大きく形成したり、より小さく形成することもできる。

半導体光触媒付き電解装置 (図 15 ~ 図 17 参照)

20 次に、前記半導体光触媒 1 を多数集合した集合体を適用した半導体光触媒付き電解装置 (以下、電解装置という) について説明する。

図 15 に示すように、この電解装置 30 は、予め選択された電解液 31 を収容するとともに、多数の半導体光触媒 1 を電解液 31 に浸漬した状態に収容する例えばガラス製の電解液槽 32 と、この電解液槽 32 の底部に収容された多数の半  
25 導体光触媒 1 と、電解液槽 32 内の両端部に配設され多数の半導体光触媒 1 に共通の電界を印加する左右 1 対の正極 34 及び負極 35 と、この正極 34 と負極 35 間に所定の直流電圧を印加する電源装置 36 と、生成ガス集合用のガラス製のカバー 33 と、電解液 31 を補充する配管 37 と、生成ガスを取り出すガス導出管 38 等を有する。

この電解装置 30 を使用して電気分解する際には、電解液槽 31 に例えば所定

濃度のメタノールの水溶液（電解液）を所定の深さに充填し、上方から太陽光 4 1 を照射して多数の半導体光触媒 1 に光起電力を発生させた状態において、正極 3 4 から電解液 3 1 を介して負極 3 5 に直流電圧を印加する。

すると、殆ど全ての半導体光触媒 1 がバイポーラ現象により電気力で方向付け  
5 られ、各半導体光触媒 1 の負電極 1 5 が正極 3 4 の方に向き、正電極 1 4 が負極 3 5 の方に向き、2 個～4 個の半導体光触媒 1 が電氣的に直列接続された状態となり、その後直流電圧の印加を停止しても、直列接続状態が持続するので、その状態で電界装置 3 0 が作動開始し、電解液 3 1 を電気分解する。電解液 3 1（メ  
タノール水溶液）が正電極 1 4 とこれに接する  $TiO_2$  の被膜 1 0 の表面で酸化  
10 され、負電極 1 5 の表面で還元される。その結果、正電極 1 4 と被膜 1 0 の表面から  $CO_2$  ガス 4 0 が発生し、負電極 1 5 の表面から  $H_2$  ガス 3 9 が発生する。

発生した  $CO_2$  ガス 4 0 と  $H_2$  ガス 3 9 との混合ガスは、カバー 3 3 で案内されてガス導出管 3 8 から図示外のガスタンクに送られ、そのガスタンクに接続されたガス分離器で分離される。この半導体光触媒付き電解装置 3 0 においては、  
15 個々の半導体光触媒 1 は、電解液槽 3 2 に固定されておらず、光の照射を停止した状態では独立に移動させることができるから、必要な個所にだけ分散配置したり、時々取り出して洗浄したりすることができる。

ここで、前記電解装置 3 0 に部分的な変更を加えた装置について説明する。

図 1 6 に示した電解装置 3 0 A において、電解液槽 3 2 A の底部には、2 列ず  
20 つの半導体光触媒 1 の下部を遊動可能に収容する紙面直交方向に連続する浅い凹溝 3 2 a が、複数列形成され、電解液 3 1 を収容しない状態で、電解液槽 3 2 A に多数の半導体光触媒 1 を収容すると、各凹溝 3 2 a に半導体光触媒 1 がほぼ 2 列に入りこんだ状態になる。そこで、前記のように電界を印加して、各凹溝 3 2 a の複数の半導体光触媒 1 を 2 個ずつ直列接続する。こうして、酸化と還元を行  
25 う電極 1 4、1 5 間の電位差を個々の半導体光触媒 1 の光起電力の約 2 倍に拡大することができる。但し、電解液槽 3 2 A の底部の凹溝 3 2 a の形状を変えたり、或いは凹溝 3 2 a を形成した部材を電解液槽 3 2 A の底部に着脱可能に配置したりすることにより、各凹溝 3 2 a に 2 列以上の複数列の反応光触媒 1 を収容して直列接続可能に構成することも容易であるので、光起電力の大きさを自由に設定することができる。それ故、種々の種類の電解液の電気分解を行うことができ

る。

次に、前記電解装置 30 に部分的な変更を加えた装置について説明する。

図 17 に示した電解装置 30 B は水 31 B を電気分解する為の装置である。水の電解電圧はメタノール水溶液の電解電圧よりも高いため、3 個ずつの半導体光触媒 1 を直列接続する必要がある。そこで、電解液槽 32 B の底部には、3 列の半導体光触媒 1 の下部を遊動可能に収容する紙面直交方向に連続する浅い凹溝 32 b が複数列形成されている。それ故、前記と同様に、電極 34, 35 から電界を印加することで、3 個ずつの半導体光触媒 1 を直列接続することができる。

直列接続された半導体光触媒 1 の正電極 14 と  $TiO_2$  の被膜 10 の表面から  $O_2$  ガス 42 が発生し、負電極 15 の表面から  $H_2$  ガス 39 が発生する。 $O_2$  ガス 42 と  $H_2$  ガス 39 とを分離した状態で集める為、カバー 33 B の下面には  $H_2$  ガス 39 と  $O_2$  ガス 42 間を仕切る複数の半透膜 43 が設けられ、カバー 33 B には、 $H_2$  ガス 39 を導出する複数のガス通路 44 と、 $O_2$  ガス 42 を導出する複数のガス通路 45 が形成され、ガス通路 44 は水素ガスタンクに接続され、ガス通路 45 は酸素ガスタンクに接続されている。

ここで、以上の電界装置 30 ~ 30 B によれば、個々に独立の球状の半導体光触媒 1 を適用したので、光の入射方向が変動しても光吸収効率が低下しないこと、半導体光触媒 1 を配置したり取り出したりするのに便利であること、電解液の必要電解電圧に応じた所定数ずつの半導体光触媒 1 を直列接続して所望の光起電力を発生させて電気分解できるため汎用性に優れること、等の効果を奏する。

尚、前記半導体光触媒における種々の利点が得られることは勿論である。そして、これら電界装置 30 ~ 30 B には、半導体光触媒 1 の代わりに、前記半導体光触媒 1 A ~ 1 D の何れかの半導体光触媒を適用し得ることは勿論である。

実施形態 2 . . . (図 18 ~ 図 28 参照)

この実施形態における半導体デバイスは、図 18 に示す 1 個又は複数の独立の粒状の球状太陽電池セル 200 (球状半導体素子) で構成されている。

図 18 は球状太陽電池セル 200 の断面図であり、例えば直径が 1.5 mm で、抵抗率が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  程度の p 型シリコン半導体製の球状結晶 201 を、前記の半導体球状結晶製造装置 101 により製作する。実施形態 1 で説明したのと同様の拡散マスクを形成してから、球状結晶 201 を P (リン) を含むガス雰囲気中で 850 ~

950度に加熱して球状結晶201の表面近傍に拡散させてn型拡散層202を形成し、pn接合203を形成する。

前記n型拡散層202における表面の不純物濃度は $2 \sim 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、pn接合203は球状結晶201の表面から0.5  $\mu\text{m}$ の深さの位置に形成する。

- 5 次に、球状結晶201の表面の $\text{SiO}_2$ の被膜を除去してから、表面保護と反射防止の為に光透過性の絶縁被膜204をCVD法により形成する。この絶縁被膜204は、前記半導体光触媒1と同様に、例えば $\text{SiO}_2$ の被膜とその表面の $\text{TiO}_2$ の被膜とからなる。

- 次に、球状結晶201の下端部とn型拡散層202の頂部の絶縁被膜204の部分に  
10 、サンドブラスト等の方法で直径0.2mmの穴205, 206を開け、シリコン面を露出させる。次に、1対の穴205, 206以外の部分をマスクした状態で、無電解メッキ処理により、Pd（パラジウム）の50nmの被膜を形成後、Ni（ニッケル）の2  $\mu\text{m}$ の被膜を形成し、その後約400℃にて熱処理する。こうして、p型シリコンに電氣的に接続された正電極207と、n型拡散層202に電氣的に接続  
15 された負電極208を形成する。次に、両電極207, 208の表面を厚さ約20  $\mu\text{m}$ のハンダ膜209, 210で被覆する。正電極207と負電極208とは、球状結晶201の中心を挟んで相対向するように形成されるため、前記半導体光触媒1と同様に、複数の太陽電池セル200を1列状に並べて電氣的に直列接続することができる。

- ここで、n型拡散層202は、ガス拡散方法以外に、固相拡散方法、イオン打ち込み方法によって形成することができ、また、絶縁被膜204は、PVD法により形成することができ、また、両電極207, 208は、蒸着方法により形成することができる。更に、n型シリコン半導体製の球状結晶にp型拡散層を形成してもよく、絶縁被膜204、電極207, 208の材料や厚さについては必要に応じて適宜変更してもよい。球状結晶201を形成する半導体としては、シリコン半導体に限定されず  
25 、前記実施形態において列挙した種々の半導体を適用することができる。

以上説明した太陽電池セル200は、太陽光を受光して光起電力を発生するので、半導体光触媒や太陽電池として使用することができる。多数の太陽電池セル200を電解液や有機ガス中におくと、電気化学反応を誘発して、電解液や有機ガスを分解する。

前記シリコン半導体を用いた太陽電池セル200では、正電極207と負電極208

間の開放電圧は、最大約 0.6 V である。この開放電圧の大きさは、球状結晶 201 に用いる半導体のエネルギーバンドギャップにより制約される。例えば、GaAs 系の半導体結晶を用いる場合には、約 1.0 V になる。また、実施形態 1 において説明したように、複数の太陽電池セル 200 を複数個 1 列状に並べて電氣的に直列接続することで、光起電力を大きくすることができる。尚、前記 p n 接合 203 の代わりに、MIS 構造やショットキー障壁構造を適用することもできる。

前記太陽電池セル 200 は、電気回路内に組み込んで光センサーとして使用することができるが、フォトダイオードとして使用する場合には目的に応じて適宜設計変更を加えるものとする。一方、発光ダイオードとして機能する球状半導体素子 10 子にする場合には、球状結晶 201 を GaP、GaAs、SiC 等の半導体で公知の発光ダイオードと同様の構造に構成し、その球状結晶に前記と同様に 1 又は複数の p n 接合を形成して、正電極と負電極間に順方向の電流を流すと、p n 接合において発光し、その光が外部へ放射する（実施形態 3 を参照のこと）。

変更形態 1 . . . (図 19 参照)

15 前記半導体デバイスを部分的に変更した半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。

この変更形態における半導体デバイスは、図 18 に示す 1 個の独立の粒状の球状の整流ダイオード 215 (球状半導体素子) で構成されている。

図 19 は整流ダイオード 215 の断面図であり、n 型シリコン半導体製の球状結晶 216 に、p 型不純物を拡散した p 型拡散層 217 及び p n 接合 218 が形成され、前記同様の絶縁被膜 204 と負電極 207a、正電極 208a、ハンダ膜 209、210 が形成されている。尚、電極 207a、208a は、図 18 の太陽電池セル 200 の電極よりも大きく形成してもよい。尚、前記 p n 接合 218 の代わりに、MIS 構造やショットキー障壁構造を適用することもできる。ここで、適宜設計変更を加えることで、定 25 電圧ダイオードや可変容量ダイオードにすることもできる。

変更形態 2 . . . (図 20 参照)

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、1 個の独立の粒状に構成されたフォトダイオードセル 221 (球状半導体素子) をガラス製の透明なケース 222 内に収容し、外部電極としての 1 対のリードピン 224、226

を設けたフォトダイオード220 である。

前記フォトダイオードセル221 は、前記太陽電池セル200 とほぼ同様の構造であり、例えば直径1.5 mmで抵抗率が $20 \Omega \text{ cm}$ 程度のp型シリコン半導体製の球状結晶201 に、n型不純物を拡散したn型拡散層202 とpn接合203 とが形成され、前記同様の絶縁被膜204、電極207, 208、ハンダ膜209, 210 が形成されている。但し、pn接合203 は、球状結晶201 の表面から $2 \mu\text{m}$ の深さに形成してある。ケース222 としてのガラスチューブは、内径約1.6 mm、外形約2.6 mm、長さ約5.0 mmであり、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ 系の光透過性に優れ比較低温で封着できるガラスで構成されている。最初に、ケース222 の収容穴223 の一端に正電極リードピン224（外部電極）を封着ガラス225 にて融着して気密状に封止しておく。次に、不活性ガス中において、収容穴223 の他端からフォトダイオードセル221 を収容穴223 に収容し、正電極207 のハンダ膜209 を正電極リードピン224 の先端に接触させる。次に、前記ガス中において、収容穴223 の他端に負電極リードピン226（外部電極）を装着し、その先端を負電極208 のハンダ膜210 に押圧した状態において封着ガラス227 にて融着して気密状に封止する。その後、全体を加熱することより、正電極リードピン224 とハンダ膜209、負電極リードピン226 とハンダ膜210 とを接続する。その後、リードピン224, 226 は外部回路に接続される。尚、収容穴223 内の空隙は不活性ガスで満たされる。光がフォトダイオードセル221 に照射されると、リードピン224, 226 に光強度に応じた光起電力が発生するので、光センサとして使用することができる。フォトダイオードセル221 の電極207, 208 以外の全表面から光を受光できるため、光の受光方向が制約されることがない。

変更形態3・・・（図21、図22参照）

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、5個の独立の粒状の太陽電池セル200（球状半導体素子）を1列状に並べて電氣的に直列接続した太陽電池アレイ231（半導体素子アレイ）をガラス製の透明なケース232 内に収容し、外部電極としての1対のリードピン234, 236 を設けた太陽電池デバイス230 である。

この太陽電池セル200 は直径が0.5 mmである他は図18に示したものと同

様のものである。ケース232 としてのガラスチューブは、内径約0.65 mm、外形約1.35 mm、長さ約7.5 mmであり、変更形態2のケースと同様のガラスで構成されている。最初に、ケース232 の収容穴233 の一端に正電極リードピン234（外部電極）を封着ガラス235 にて融着して気密状に封止しておく。次に、不活性ガス中において、収容穴235 の他端から太陽電池アレイ231 を収容穴233 に収容し、太陽電池アレイ231 の一端の太陽電池セル200 の正電極207 のハンダ膜209 を正電極リードピン234 の先端に接触させる。次に、前記ガス中において、収容穴233 の他端に負電極リードピン236（外部電極）を装着し、その先端を太陽電池アレイ231 の他端の太陽電池セル200 の負電極208 のハンダ膜210 に押圧した状態において封着ガラス237 にて融着して気密状に封止する。その後、全体を加熱することより、正電極リードピン234 とハンダ膜209、負電極リードピン236 とハンダ膜210 とを電氣的に接続する。その後、リードピン234, 236 は、外部回路に接続される。収容穴233 内の空隙は不活性ガスで満たされる。

光が太陽電池アレイ231 に照射されると、リードピン234, 236 に光強度に応じた光起電力が発生する。前記フォトダイオードと同様に光を受光する受光方向が制約されることがない。尚、太陽電池アレイ231 を電氣的に直列接続する場合、例えば、5個の太陽電池セル200 を所定の容器の水平な1条の溝部に保持し、光を照射した状態において、容器を振動させながら外部電界を印加すればよい。

また、この太陽電池デバイス230 と、後述の太陽電池モジュール240 において、ハンダ膜209, 210 を省略し、電極207, 208 にNi等の磁性体を組み込んで磁化させ、磁力により接続するように構成してもよい。また、各太陽電池セル200 において、ハンダ膜209, 210 の代わりに導電性合成樹脂厚膜を形成してもよい。また、リードピン234, 236 と対応する電極207, 208 間に皿バネ等の金属弾性部材を介在させてもよい。

ここで、前記太陽電池デバイス230 を部分的に変更した太陽電池デバイス230Aにおいては、図23に示すように、前記ガラス製のケース232 の代わりに、透明な合成樹脂（例えば、シリコン樹脂等）製のケース部材232Aが適用され、太陽電池アレイ231 がケース部材の内部に埋設状態に組み込まれている。

変更形態4・・・（図24、図25参照）

変更形態に係る半導体デバイスについて説明する。但し、前述の構成要素と同

じ構成要素に同じ符号を付して説明を省略する。この半導体デバイスは、前記変更形態 3 の太陽電池デバイス 230 を 2 次元的に拡大したシート状又はパネル状の太陽電池モジュール 240 である。

前記と同様のガラスで製作した透明なケース 242 には、4 本の収容穴 243 が平行に形成され、ケース 242 の両主面 242a, 242b は波形面をなして受光面となっている。各収容穴 243 に、前記変更形態 3 の太陽電池アレイ 231 と同様の太陽電池アレイ 241 と、図 19 に示した整流ダイオード 215 と同様の整流ダイオード 215 が収容され、整流ダイオード 215 は太陽電池アレイ 241 の負極側の一端の太陽電池セル 200 の負電極 208 のハンダ膜 210 に電氣的に直列接続されている。各収容穴 243 の一端部には正電極リードピン 244 が装着されて封着ガラス 245 で封止され、各正電極リードピン 244 の先端が対応する太陽電池セル 200 の正電極 207 のハンダ膜 209 に電氣的に接続されている。各収容穴 243 の他端部には負電極リードピン 246 が装着されて封着ガラス 247 で封止され、各負電極リードピン 246 の先端が対応する整流ダイオード 215 の負電極 208 のハンダ膜 210 に電氣的に接続されている。尚、各収容穴 243 の空隙部は不活性ガスで満たされる。そして、4 つの正電極リードピン 244 と 4 つの負電極リードピン 246 は夫々並列接続されて、外部回路に接続される。

ここで、前記整流ダイオード 215 を設ける目的は、太陽電池アレイ 241 を並列接続して出力を大きくした場合に、太陽電池アレイ 241 間の光起電力に差異が生じ、起電力の高い方の太陽電池アレイ 241 から低い方の太陽電池アレイ 241 に逆電流が流れ、太陽電池アレイ 241 が過熱するのを防止する為である。

前記太陽電池モジュール 240 の主面 242a 又は 242b に太陽光が入射すると、各太陽電池セル 200 において正電極 207 が正、負電極 208 が負となる光起電力が発生し、各列の正電極リードピン 244 と負電極リードピン 246 間には、5 個の太陽電池セル 200 の光起電力の和から整流ダイオード 215 の順電圧降下を差し引いた電圧が発生するので、リードピン 244, 246 に接続された外部回路へ出力できる。

尚、前記太陽電池アレイ 241 における直列接続数や、太陽電池アレイ 241 の列数は、必要な出力電圧や出力電流に応じて自由に設定することができる。尚、前記ケース 242 の両主面 242a, 242b を平面に形成してもよく、ケース 242 を透明な光透過性に優れる合成樹脂材料（例えば、シリコン樹脂等）で構成してもよい。

ここで、前記太陽電池モジュール240 を部分的に変更した太陽電池モジュール240Aにおいては、図26、図27に示すように、前記ケース242 の代わりに、透明な合成樹脂（例えば、シリコン樹脂等）製のケース部材242Aが適用され、各列の太陽電池アレイ241 と整流ダイオード215 とが、ケース部材242Aの内部に埋設状に組み込まれている。ケース部材242Aの両主面248a, 248b は平行な平面に形成されている。尚、このケース部材242Aは2枚のシート材を図27の鎖線249 の面で接合した構造のものでもよい。

以上説明した太陽電池モジュール240 においては、各収容穴243 の両端部が、リードピン244, 246 と封着ガラス245, 247 で気密に封止され、内部に不活性ガスが充填されているため、太陽電池セル200 が電氣的化学的に保護され、劣化しにくく耐久性に優れる。このことは太陽電池モジュール242Aにおいても同様である。また、ケース242 の両主面242a, 242b が幾何学的に対称の構造であり、表裏何れから光を受光しても光起電力が発生する。しかも、主面242a, 242b には広い角度で受光できるように部分円筒面状の曲面が形成されているため、太陽光のように入射方向が変動する光に対する受光性能に優れる。

前記太陽電池デバイス230 及び太陽電池モジュール240 においては、ケース232, 242 を透過した光のうち太陽電池セル200 の表面に臨界角よりも大きい入射角で入射する入射光は、隣接する太陽電池セル200 の表面で多重反射を繰り返し、最終的に内部へ吸収され易くなるため、光電変換効率が改善される。そして、太陽電池モジュール240 においては、入射光のうち光電変換されない光は、ケース242 を透過して反対側へ透過していくため、太陽電池兼窓ガラスとしても適用できる。従来の太陽電池モジュールは、支持板と透明カバーガラス板間に太陽電池セルを挟着し、透明合成樹脂を充填した構造であり、インターコネクター、防湿シートも設けられている。しかし、前記太陽電池モジュール240 は、気密性・耐久性に優れており、封止用の透明合成樹脂、インターコネクター、防湿シート等も不要であるので簡単な構造になる。

前記太陽電池デバイス230, 230Aも、太陽電池モジュール240, 240Aも、気密性及び液密性に優れ、太陽電池セル200 がケース232, 242 又はケース部材232A, 242A内に收容されているため、水、種々の電解液、処理対象の汚水中に浸漬した状態で太陽光をエネルギー源として電気分解を行うデバイスに適している。例えば、

図 2 8 に示すように、前記太陽電池モジュール240 を組み込んだ水の電気分解装置250 では、電界槽251 内に太陽電池モジュール240 と水254 とを収容し、電界槽251 の上端を塞ぐ蓋部材252 を設け、半透膜からなる隔膜253 を設けてある。上方から太陽光を照射すると、太陽電池モジュール240 の光起電力による電気分解が起これ、正電極リードピン244 の表面から酸素ガス255 が発生し、負電極リードピン246 の表面から水素ガス256 が発生する。

次に、本実施形態 2 における種々の半導体デバイスの効果について包括的に説明する。太陽電池セル200 、整流ダイオード215 等の球状半導体素子が球状の粒であるので、機械的強度に優れ、損傷しにくい。各々に 1 対の電極207, 208 を対向状に設けたため、複数の太陽電池セル200 を電氣的に直列接続するのが容易であり、用途に応じた種々の組合せとして半導体デバイスを構成できるため、汎用性と実用性に優れる。絶縁被膜204 を形成してあり、正電極207 と負電極208 間の距離も大きいため逆反応を防止できる。光学的に指向性がなく、光学的に球面対称に近い対称性があるため、光特に太陽光を受光する受光性能に優れる。発光素子の場合にも同様である。

球状半導体素子の直径が小さく、体積に比べて p n 接合等の面積が大きくなるため、半導体材料の利用効率が高い。さらに、太陽電池デバイス230 や太陽電池モジュール240 を製作する際に、ダイボンディングやワイヤボンディングによる配線が不要であるので、組立てが簡単でそのコストが安価になるうえ、ワイヤ断線も生じない。しかも、前述のように、多重反射により光吸収性が高まり、光電変換効率も向上する。このことは、発光ダイオードアレイにおいても同様であり、多重反射による光出射性が高まる。そして、球状半導体素子の直径が小さく、ケース232, 242 を薄い構造にすることができるので、全体の厚さ、体積も小さくなり、製作コスト的にも有利である。

## 25 実施形態 3 . . . (図 2 9 ~ 図 3 4 参照)

この実施形態における半導体デバイスは、図 2 9 に示すように球状の発光ダイオード310, 320, 330 を複数行複数列に並べたカラーのディスプレイパネル300 である。発光ダイオード310, 320, 330 は、夫々、赤色光 (R) , 緑色光 (G) , 青色光 (B) を発する発光ダイオードである。各行において発光ダイオード310, 320, 330 は R G B の順にサイクリックに配置され、各列において発光ダイオード31

0. 320, 330 は R B G の順にサイクリックに配置されている。

このディスプレイパネル300 を駆動してカラー画像を表示させる制御駆動手段は、R G B の 3 色の発光ダイオードを用いた公知のカラーディスプレイパネルの制御駆動手段と同様であるので、次に簡単に説明する。

- 5 各列の発光ダイオード310 の正電極315 は共通の信号線310a (データ線) に接続され、複数の信号線310aはドライバ341 に接続され、複数の信号線310aにはドライバ341 から駆動信号が時系列的に供給される。各行の発光ダイオード310 の負電極317 は共通線310bに接続され、複数の共通線310bはドライバ344 に接続され、各共通線310bの電圧がドライバ344 で制御される。例えば、第 1 列目の信号線310aに駆動信号が出力され、第 1 行目と第 4 行目の共通線310bが接地されたとき、第 1 列目の第 1 行目の発光ダイオード310 と第 4 行目の発光ダイオード310 とが発光する。発光ダイオード320, 330 についても同様であり、複数の発光ダイオード320 の為の複数の信号線320a、ドライバ342、複数の共通線320b及びドライバ345 が設けられ、複数の発光ダイオード330 の為の複数の信号線330a、ドライバ343、複数の共通線330b及びドライバ346 が設けられている。こうして、これら発光ダイオード310, 320, 330 は、図 3 1 に示すように信号線310a, 320a, 330a と共通線310b, 320b, 330bに夫々接続されている。各組のドライバ341, 344、342, 245、343, 346 を夫々同期して制御するコントロールユニット340 も設けられている。尚、各行の共通線310b, 320b, 330bを独立に設けずに、共通の 1 本の共通線
- 10 線310aに駆動信号が出力され、第 1 行目と第 4 行目の共通線310bが接地されたとき、第 1 列目の第 1 行目の発光ダイオード310 と第 4 行目の発光ダイオード310 とが発光する。発光ダイオード320, 330 についても同様であり、複数の発光ダイオード320 の為の複数の信号線320a、ドライバ342、複数の共通線320b及びドライバ345 が設けられ、複数の発光ダイオード330 の為の複数の信号線330a、ドライバ343、複数の共通線330b及びドライバ346 が設けられている。こうして、これら発光ダイオード310, 320, 330 は、図 3 1 に示すように信号線310a, 320a, 330a と共通線310b, 320b, 330bに夫々接続されている。各組のドライバ341, 344、342, 245、343, 346 を夫々同期して制御するコントロールユニット340 も設けられている。尚、各行の共通線310b, 320b, 330bを独立に設けずに、共通の 1 本の共通線
- 15 線310aに駆動信号が出力され、第 1 行目と第 4 行目の共通線310bが接地されたとき、第 1 列目の第 1 行目の発光ダイオード310 と第 4 行目の発光ダイオード310 とが発光する。発光ダイオード320, 330 についても同様であり、複数の発光ダイオード320 の為の複数の信号線320a、ドライバ342、複数の共通線320b及びドライバ345 が設けられ、複数の発光ダイオード330 の為の複数の信号線330a、ドライバ343、複数の共通線330b及びドライバ346 が設けられている。こうして、これら発光ダイオード310, 320, 330 は、図 3 1 に示すように信号線310a, 320a, 330a と共通線310b, 320b, 330bに夫々接続されている。各組のドライバ341, 344、342, 245、343, 346 を夫々同期して制御するコントロールユニット340 も設けられている。尚、各行の共通線310b, 320b, 330bを独立に設けずに、共通の 1 本の共通線
- 20 で構成してもよい。

次に、発光ダイオード310, 320, 330 の構造と製造方法について説明する。

- 最初に、図 3 1 に示すように、例えば直径 1.5 mm の球状結晶311 を、前記球状結晶製造装置101 を用いて製作する。この球状結晶311 は、不純物としての S i を添加した n 型 G a A s 半導体からなり、後述のように発生する赤外線のパーク波長が 9 4 0 ~ 9 8 0 nm となるように S i の添加量が設定される。
- 25

次に、球状結晶311 の全表面に S i : N<sub>4</sub> の被膜312 (膜厚約 0.1 μm) を CVD 法により形成し、図 3 2 に示すように、球状結晶311 の上半部の被膜312 をフォトエッチングにて除去する。次に、その球状結晶311 の上半部の表面に、Z n の p 型不純物を熱拡散させることにより p 型拡散層313 を形成し、p n 接合 314 を形成する。前記 p 型拡散層313 の表面の不純物濃度は  $2 \sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

3とする。その後、球状結晶311の下半部のSi、Nの被膜312を除去する。

次に、図33に示すように、実施形態1で説明したのと同様にして、球状結晶311のp型拡散層313の頂部にZnを1%添加したAuの陽極315（膜厚約1μm）を形成するとともに、球状結晶311の下端部に、GeとNiを少量添加したAuの陰極316（膜厚約1μm）を形成する。図33の球状結晶311において、陽極315から陰極316に約1.4Vの電圧を印加すると、pn接合314からピーク波長が940～980nmの赤外光が発生する。

次に、図34に示すように、球状結晶311の全表面のうち、電極315、316以外の部分に、赤外光を可視光に変換する為の蛍光体被膜317（膜厚約1～10μm）を形成する。この蛍光体被膜317を形成する場合、シリコン樹脂又はエポキシ樹脂中に後述の蛍光体の微粉末を混合したものを塗布してから熱硬化させて形成する。赤色光を発生する発光ダイオード310においては前記蛍光体として、 $Y_{0.74}B_{0.25}Er_{0.01}OCl$ を適用する。緑色光を発生する発光ダイオード320においては前記蛍光体として、 $Y_{0.84}B_{0.15}Er_{0.01}F_3$ を適用する。青色光を発生する発光ダイオード330においては前記蛍光体として、 $Y_{0.85}B_{0.35}Tm_{0.001}F_3$ を適用する。前記蛍光体被膜317以外、発光ダイオード310、320、330の構造が同じ構造であるので、量産する場合に製作上有利である。

前記陽極315から陰極316に約1.4Vの電圧が印加されると、GaAsのpn接合314から波長940～980nmの赤外光が発生し、球状結晶311の表面の蛍光体被膜317中の蛍光体がその赤外光を吸収すると蛍光体が励起され、赤外光が蛍光体の種類に応じた波長の可視光に変換されて球状結晶311の外部へ出力される。こうして、発光ダイオード310からは赤色光が発生し、発光ダイオード320からは緑色光が発生し、発光ダイオード330からは青色光が発生する。但し、発光ダイオード310、320、330の直径は前記の直径（1.5mm）に限定されるものではなく、任意の大きさに設定できるが、小さ過ぎる場合には、取扱いが面倒になるし、大き過ぎると球状結晶の製作が難しくなるので、200μm～3.0mm程度の所望の大きさにすることが望ましい。

次に、ディスプレイパネル300の構造のうち、発光ダイオード310、320、330以外の構造について説明する。図35に示すように、ディスプレイパネル300は、ベース基板347と中間基板348と表面基板349とを有する。前記ベース基板347

は、厚さ約 1.0 mm の透明なガラス基板 350 と、ガラス基板 350 の表面の Au 被膜製の信号線 310a, 320a, 330a と、ガラス基板 350 の裏面の Ni からなる反射被膜 351 とを含む。前記信号線 310a, 320a, 330a は、Au 被膜の蒸着、マスキング、エッチング等の方法により形成される。反射被膜 351 は蒸着により形成される。

5 このベース基板 347 は予め製作して準備される。

前記中間基板 348 は、厚さ約 1.5 mm の例えば、シリコン樹脂等の合成樹脂基板 352 と、この合成樹脂基板 352 に複数行複数列に形成された円筒穴 353 と、各円筒穴 353 の内周面に形成された Ni の反射被膜 354 とを含む。最初、合成樹脂基板 352 に打抜き加工、レーザー光による穴開け加工、又はエッチング処理にて

10 複数行複数列の円筒穴 353 が形成され、次に全部の円筒穴 353 の内周面に反射被膜 354 が蒸着にて形成される。この中間基板 348 は予め製作して準備される。前記表面基板 349 は、厚さ約 1.0 mm の透明なガラス基板 355 と、ガラス基板 355 の裏面の Au 被膜製の共通線 310b, 320b, 330b とを含む。前記共通線 310b, 320b, 330b は、Au 被膜の蒸着、マスキング、エッチング等の方法により形成される。

15 表面基板 349 は予め製作して準備される。

ディスプレイパネル 300 を組み立てる場合、ベース基板 347 の上に中間基板 348 を位置決めして耐熱性の接着剤にて接着し、次に、複数行複数列の円筒穴 353 の各々に、対応する発光ダイオード（発光ダイオード 310, 320, 330 の何れか 1 つ）を組み込み、次に中間基板 348 の上に表面基板 349 を位置決めして耐熱性の接

20 着剤にて接着し、最後に全体を加熱して各陽極 315 を対応する信号線 310a, 320a, 330a に夫々接合し、各陰極 316 を対応する共通線 310b, 320b, 330b に夫々接合する。以上説明したディスプレイパネル 300 は、テレビジョン、パーソナルコンピュータやワードプロセッサのディスプレイ、小型の種々の用途の液晶ディスプレイや発光ダイオードディスプレイの代わりのディスプレイ、大型のテレビジョンや  
25 ディスプレイやモニター等の種々の用途に適用することができる。そして、ディスプレイパネルの用途に応じて、発光ダイオード 310, 320, 330 の直径、発光特性、複数行複数列の行数及び列数等が適宜設定される。尚、前記のディスプレイパネルはフルカラーのディスプレイを例にして説明したが、1 種類の発光ダイオードを組み込んだ単色のディスプレイに構成してもよく、2 種類の発光ダイオードを組み込んだディスプレイに構成してもよい。

このディスプレイパネル300 は、その全体の厚さが発光ダイオード310, 320, 330 の直径の約2～3倍程度のパネル状のディスプレイであり、コンパクトで軽量なものである。このディスプレイパネル300 に組み込む発光ダイオード310, 320, 330 を予め検査して不良品を除去しておくことができるので、また、ベース基板5347 の信号線310a, 320a, 330aと表面基板349 の共通線310b, 320b, 330bについても予め検査して不良品を除去しておくことができるので、信頼性に優れるディスプレイパネル300 を組み立てることができる。3種類の発光ダイオード310, 320, 330 を共通の駆動電圧（約1.4V）で駆動することができるので、各3本の共通線310b, 320b, 330bを1本の共通線で構成することもでき、駆動制御系の構成を簡単化することができる。しかも、粒状の球状の発光ダイオード310, 320, 330 を比較的安価に量産することもできるから、ディスプレイパネル300 を比較的安価に製作することができる。また、ディスプレイパネル300 の必要な解像度に応じて発光ダイオード310, 320, 330 の大きさを適宜設定できるため、設計の自由度も高く、用途に適したディスプレイパネルを製作することができる。但し、前記ディスプレイパネル300 の図30に示す構造は一例に過ぎず、種々の設計変更を施すことが可能である。

## 請 求 の 範 囲

1. p型半導体又はn型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面又は表面近傍部に組み込まれ球状結晶と協働して光起電力を発生する光起電力発生部と、この  
5 光起電力発生部の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも1対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えた半導体デバイス。
2. 一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されたことを特徴とする請求の範囲第1項に  
10 記載の半導体デバイス。
3. 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層と、その拡散層と半導体結晶との間のpn接合とを有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の半導体デバイス。
4. 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成された絶縁被膜と  
15 、この絶縁被膜の表面に形成された一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むMIS構造を有することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の半導体デバイス。
5. 前記光起電力発生部が、前記球状結晶の表面の一部に形成され一方の極性の電極を兼ねる金属被膜とを含むショットキー障壁構造を有することを特徴とする  
20 請求の範囲第2項に記載の半導体デバイス。
6. 前記球状半導体素子が、前記光起電力発生部が受光して発生する光起電力により、前記電極と電解液間において電気化学反応を引き起こす半導体光触媒であることを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。
- 25 7. 多数の前記球状半導体素子を備え、電解液中で球状半導体素子の光起電力発生部で発生する光起電力を介して複数個ずつの球状半導体素子が電氣的に直列接続された状態で使用されることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の半導体デバイス。
8. 前記球状結晶の表面の電極以外の部分に光透過性の反射防止機能のある絶縁被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の半導体デバイス。

9. 前記絶縁被膜の表面に一方の極性の電極に接続された光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

10 10. 一方の極性の電極の表面と前記絶縁被膜の表面の一部又は全部を覆う光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

11. 一方の極性の電極は、前記拡散層の表面に形成され拡散層に対してヘテロ接合を形成する光触媒機能のある金属酸化物半導体製の光透過性の電極被膜で構成されたことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の半導体デバイス。

12. 前記球状結晶は、Si又はSiGeの半導体、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体、またはCuInSe<sub>2</sub>等のカルコパイライト系半導体で構成されたことを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

13. 1つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

14. 複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ1対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記載の半導体デバイス。

15. 前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に1対の外部電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の半導体デバイス。

16. 複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして1列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された1対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部材とを有することを特徴とする請求の範囲第3～5項の何れか1項に記

載の半導体デバイス。

- 1 7. 前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第 5 1 6 項に記載の半導体デバイス。

1 8. p 型半導体又は n 型半導体の球状結晶と、この球状結晶の表面近傍部に形成された拡散層及び p n 接合と、この p n 接合の両側にかつ球状結晶の表面に相互に離隔させて設けられた少なくとも 1 対の電極とを有する独立の粒状に構成された球状半導体素子を備えた半導体デバイス。

- 10 1 9. 前記球状結晶の表面のうち電極以外の部分に光透過性の絶縁被膜を形成したことを特徴とする請求の範囲第 1 8 項に記載の半導体デバイス。

2 0. 一方の極性の電極と他方の極性の電極とが、球状結晶の中心を挟んで少なくとも部分的に相対向するように配置されたことを特徴とする請求の範囲第 1 9 項に記載の半導体デバイス。

- 15 2 1. 1 つの前記球状半導体素子を収容する収容穴を有する透明なケースと、その収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ 1 対の外部電極であって球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された 1 対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項に記載の半導体デバイス。

- 2 2. 複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして 1 列に並べた半  
20 導体素子アレイと、この半導体素子アレイを収容する収容穴を有する透明なケースと、このケースの収容穴の両端部分に部分的に挿入装着されて気密状に塞ぐ 1 対の外部電極であって半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々電氣的に接続された 1 対の外部電極とを有することを特徴とする請求の範囲第 2 0 項に記載の半導体デバイス。

- 25 2 3. 前記ケースには複数の収容穴が平行に形成され、各収容穴に半導体素子アレイが装着され、各収容穴の両端部分に 1 対の外部電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第 2 2 項に記載の半導体デバイス。

2 4. 複数の前記球状半導体素子を電氣的に直列接続状態にして 1 列に並べた半導体素子アレイと、この半導体素子アレイの両端部の球状半導体素子の電極に夫々接続された 1 対の外部電極と、半導体素子アレイの外側を覆う透明なケース部

材とを有することを特徴とする請求の範囲第 20 項に記載の半導体デバイス。

25. 前記半導体素子アレイが複数列平行に設けられ、これら複数の半導体素子アレイが透明なシート状の前記ケース部材内に埋設状に収容され、複数の半導体素子アレイに対応する複数対の電極が設けられたことを特徴とする請求の範囲第 5 24 項に記載の半導体デバイス。

26. 前記球状半導体素子に電圧を印加して発光させる発光機能のある装置であることを特徴とする請求の範囲第 21 ~ 25 項の何れか 1 項に記載の半導体デバイス。

27. 複数の前記球状半導体素子が複数列のマトリックス状に配設され、  
10 これら複数の球状半導体素子が透明のパネル状のケース部材内に収容され、個々の球状半導体素子の 1 対の電極に夫々電圧が選択的に印加されて発光するディスプレイパネルとして機能する装置であることを特徴とする請求の範囲第 18 項に記載の半導体デバイス。

28. 前記複数の球状半導体素子は、赤色光を発生可能な複数の第 1 球状半導体素子と、緑色光を発生可能な複数の第 2 球状半導体素子と、青色光を発生可能な  
15 複数の第 3 球状半導体素子とからなり、第 1 ~ 第 3 球状半導体素子がマトリックスの各行方向に交互にサイクリックに配設されるとともに各列方向に交互にサイクリックに配設されたことを特徴とする特許請求の範囲第 27 項に記載の半導体デバイス。

29. 前記第 1 ~ 第 3 球状半導体素子における各球状結晶が n 型 GaAs 半導体  
20 からなり、その球状結晶に形成される拡散層が p 型不純物としての Zn を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 28 項に記載の半導体デバイス。

30. 第 1 球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を赤色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第 2 球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を緑  
25 色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成され、第 3 球状半導体素子の球状結晶の表面には赤外光を青色光に変換する蛍光体を含む被膜が形成されたことを特徴とする特許請求の範囲第 29 項に記載の半導体デバイス。

1 / 16

図 1

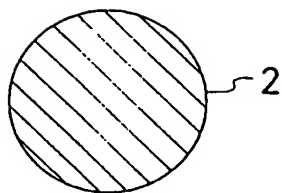


図 2

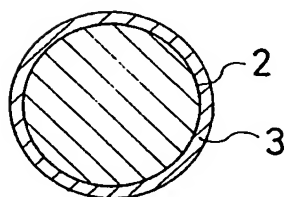


図 3

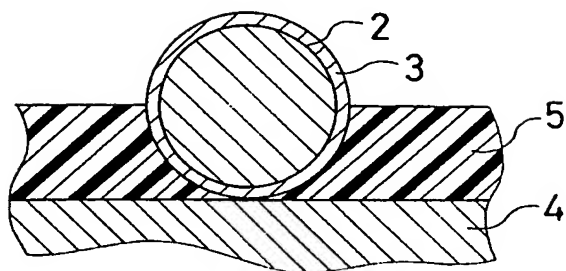
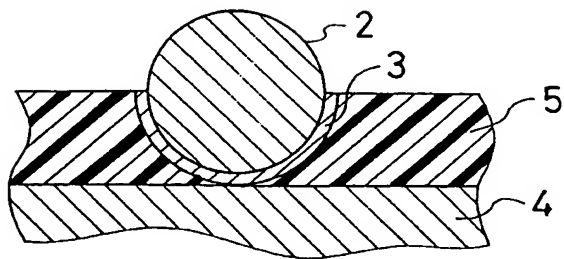


図 4



2 / 1 6

図 5

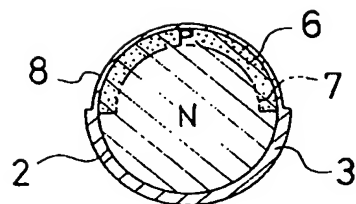


図 6

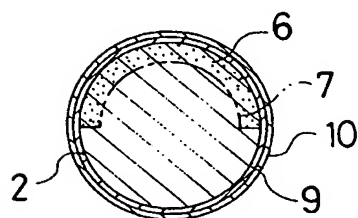


図 7

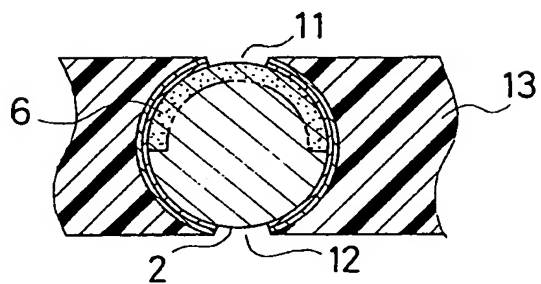


図 8

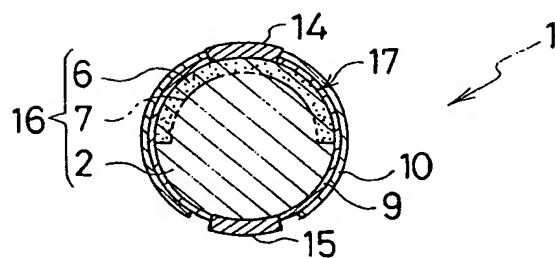


図 9

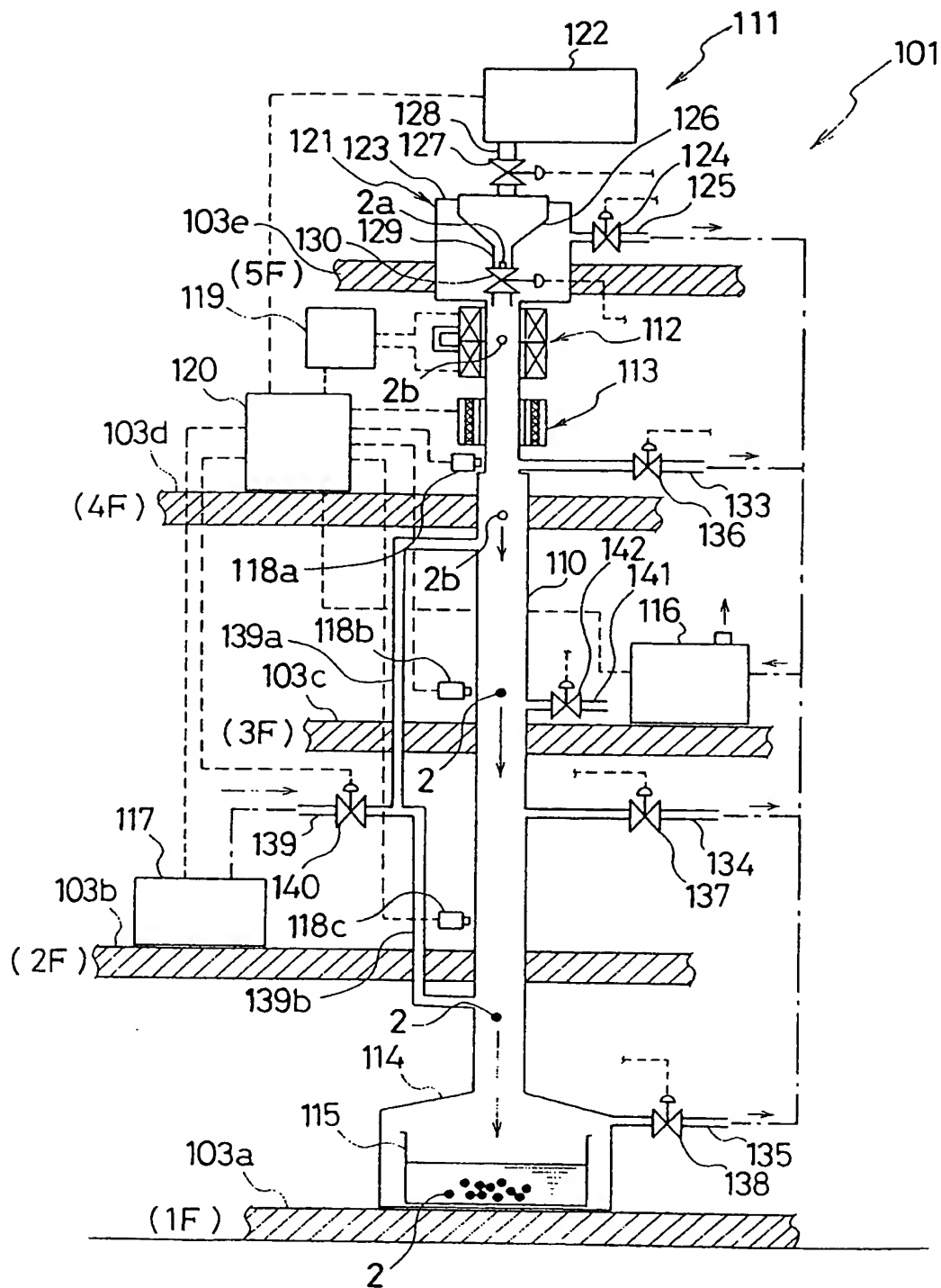
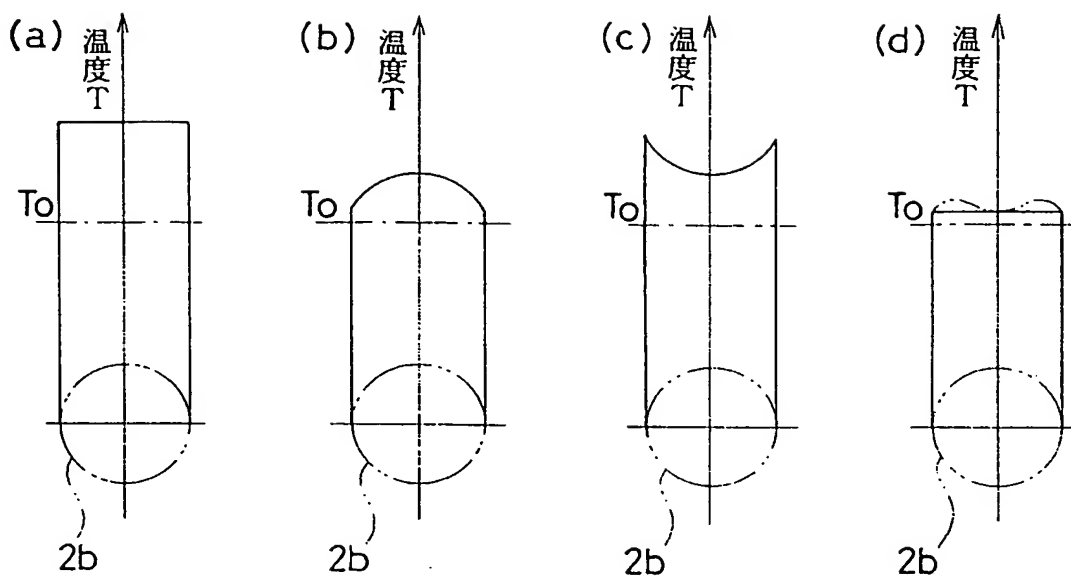


図 10



5 / 16

図 1 1

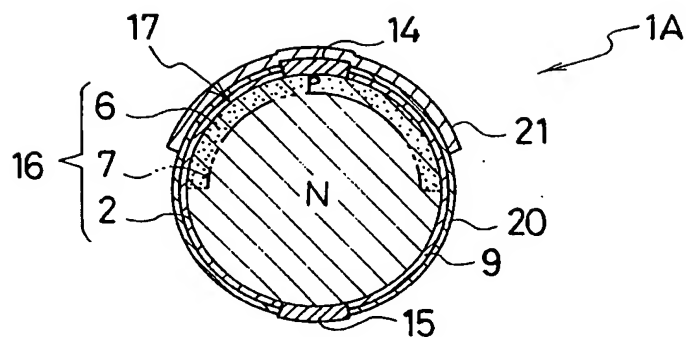


図 1 2

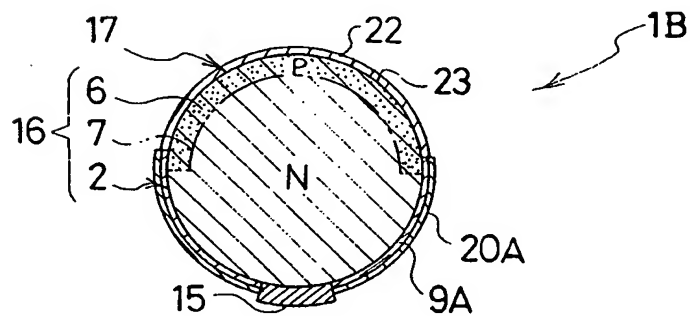


図 1 3

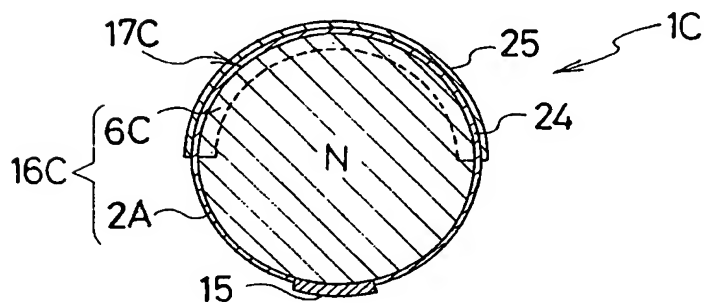
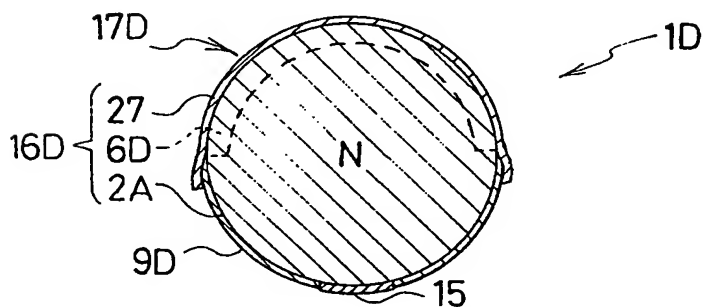


図 1 4



6 / 16

図 15

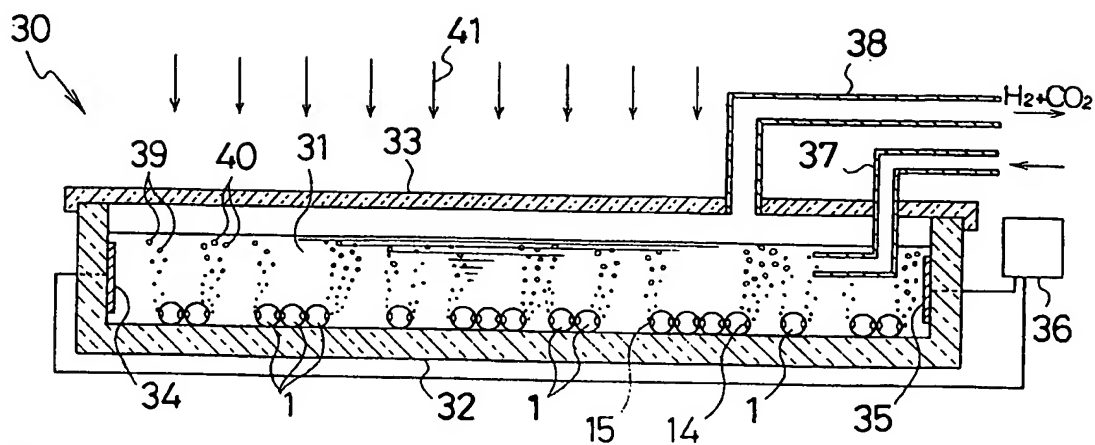


図 16

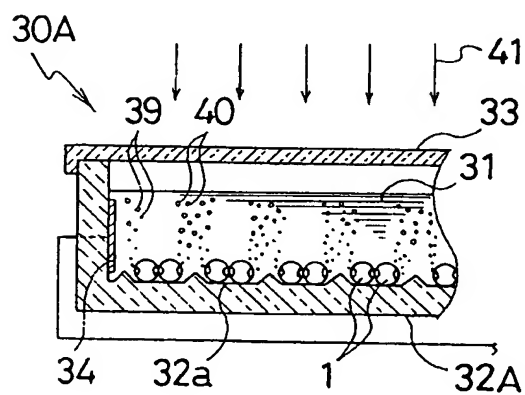
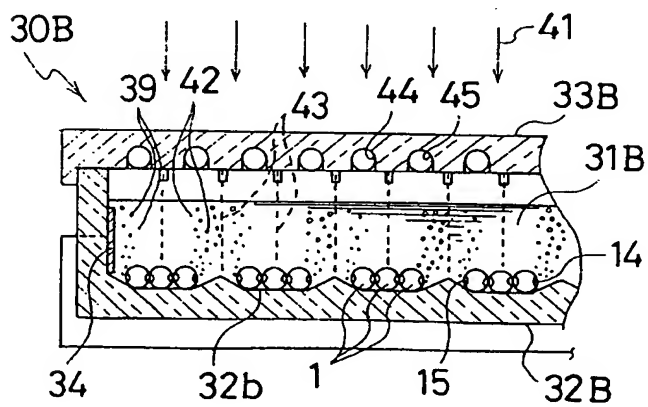


図 17



7 / 16

図 18

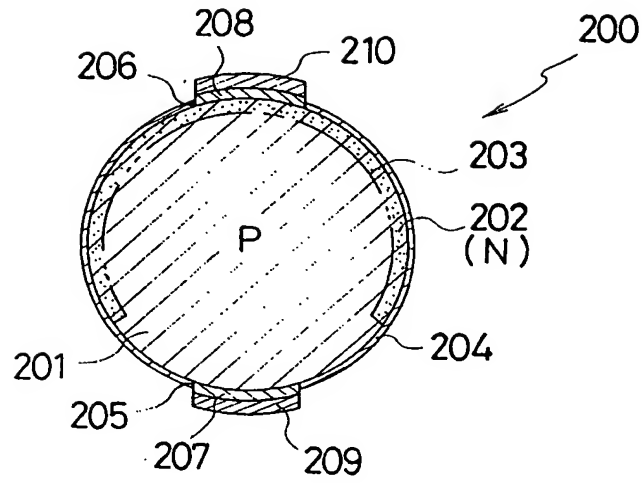


図 19

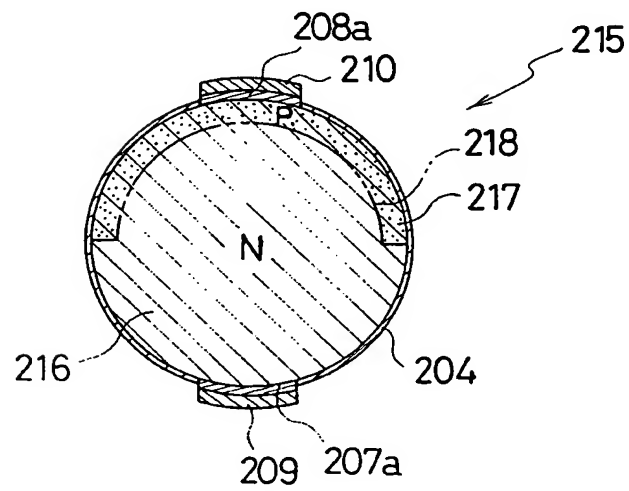


図 20

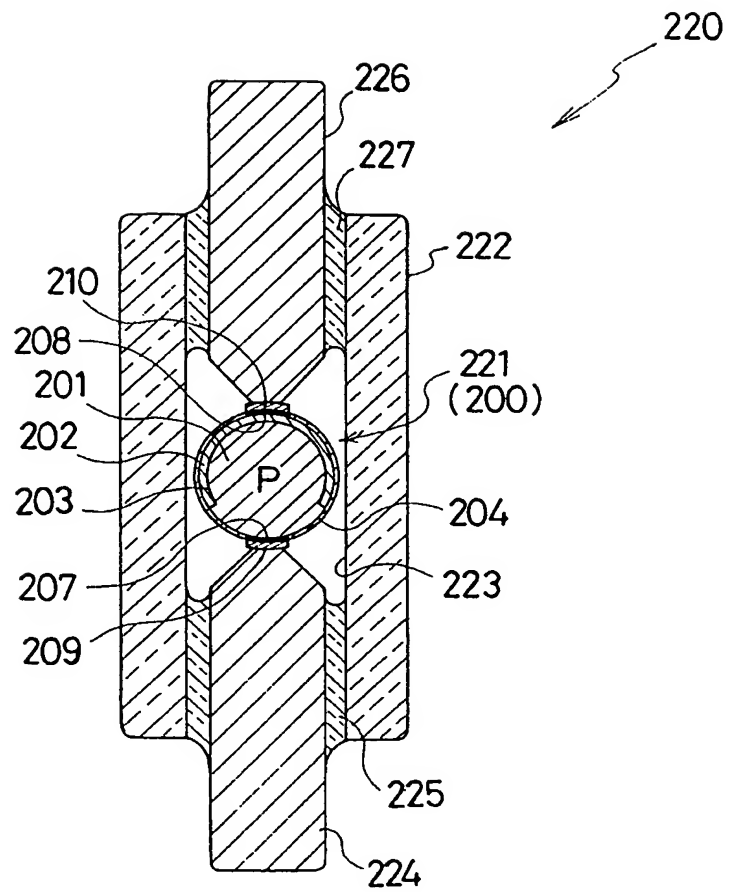
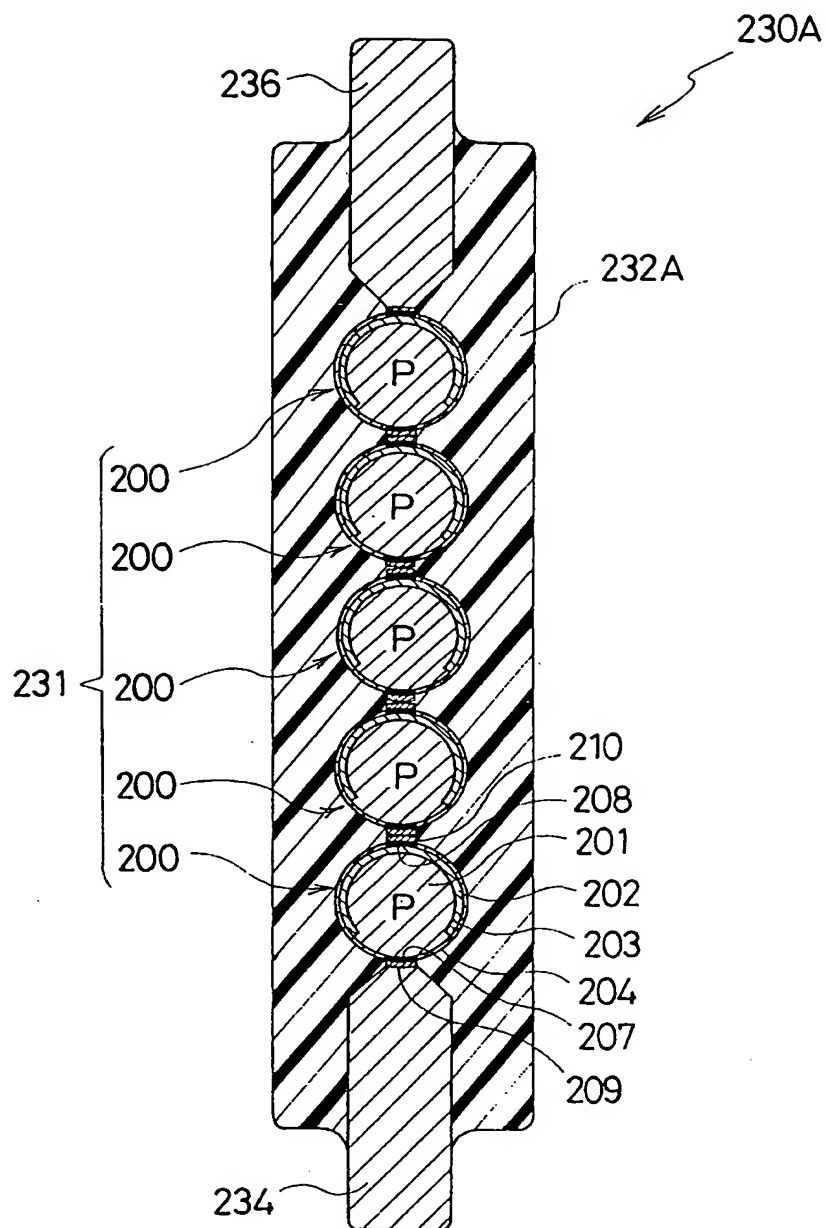




図 23



11/16

図 24

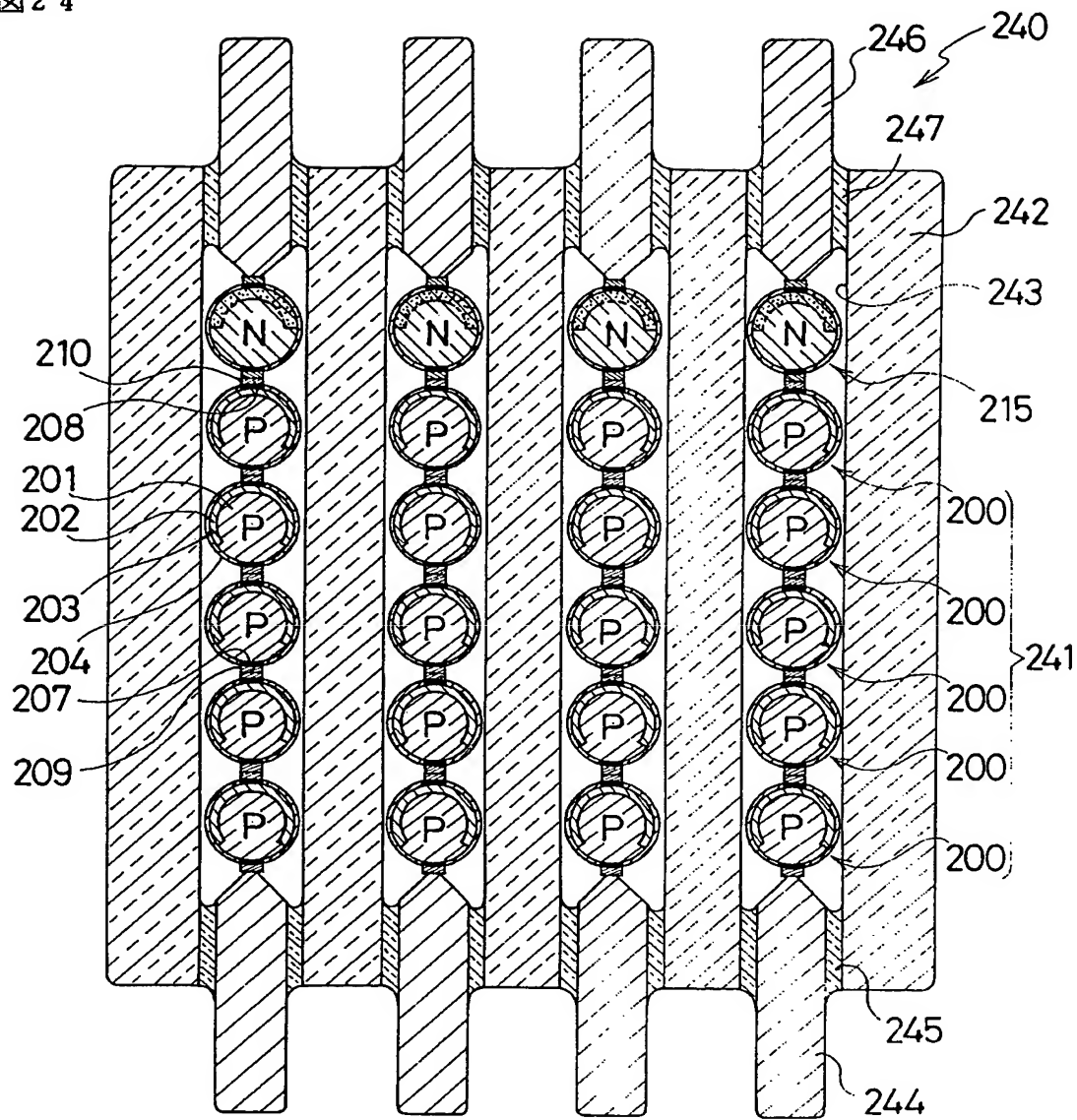
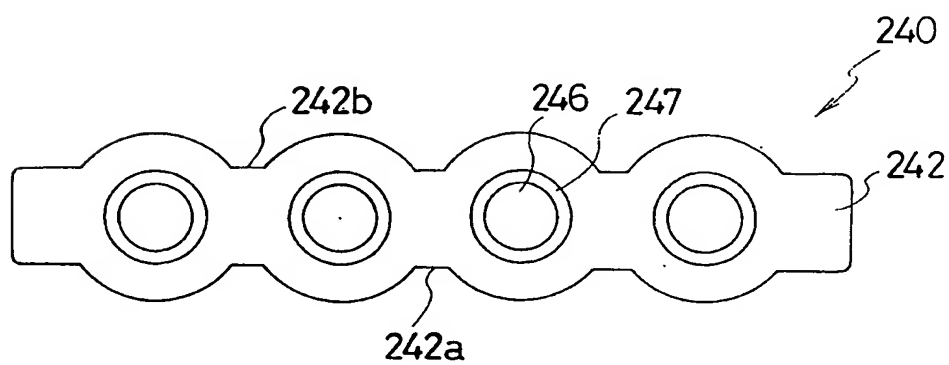


図 25



12/16

図 26

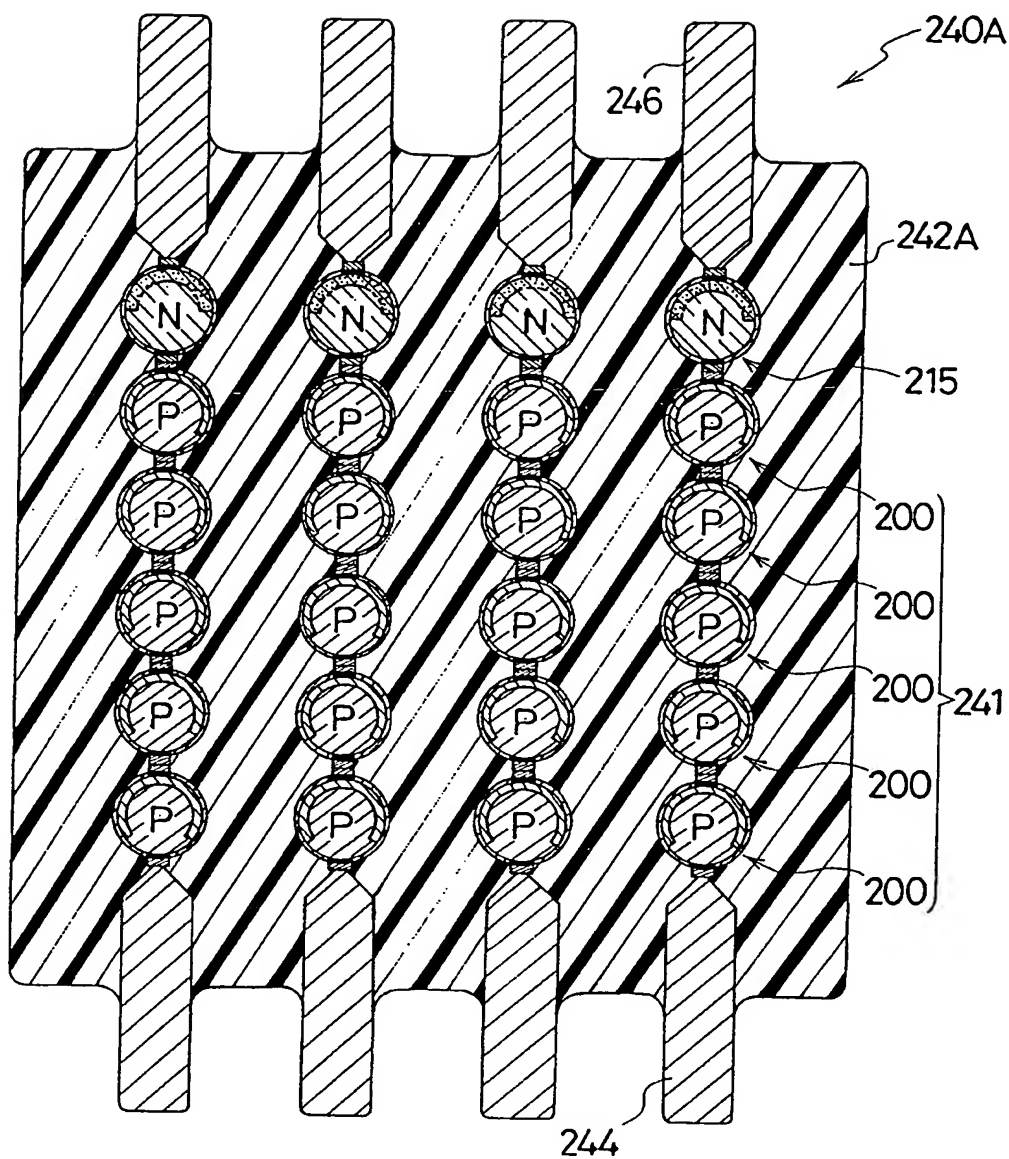


図 27

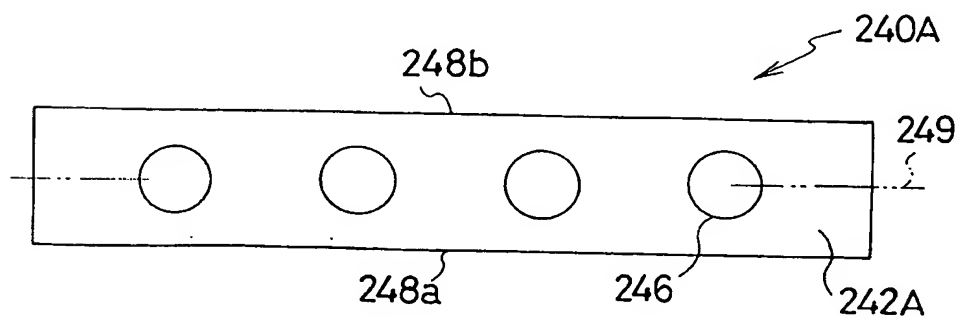


図 28

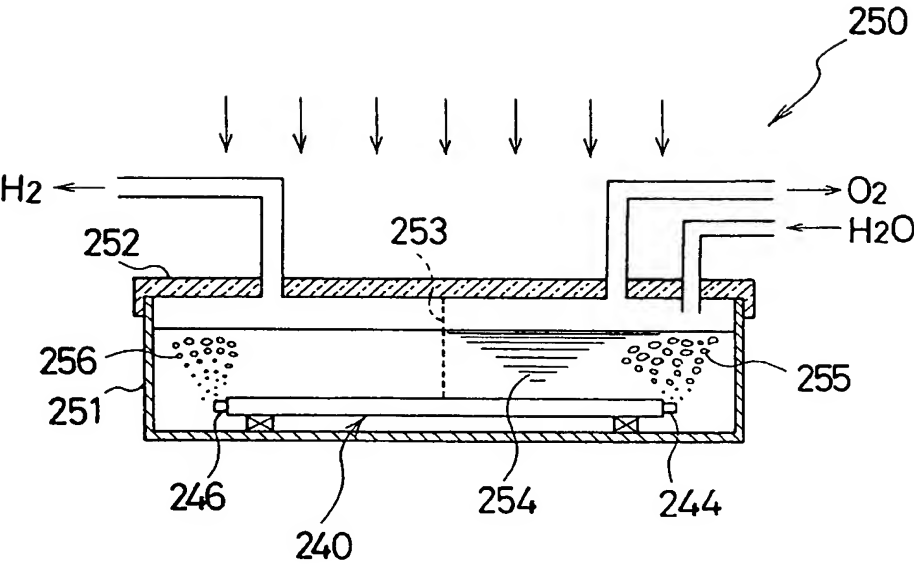


図 2 9

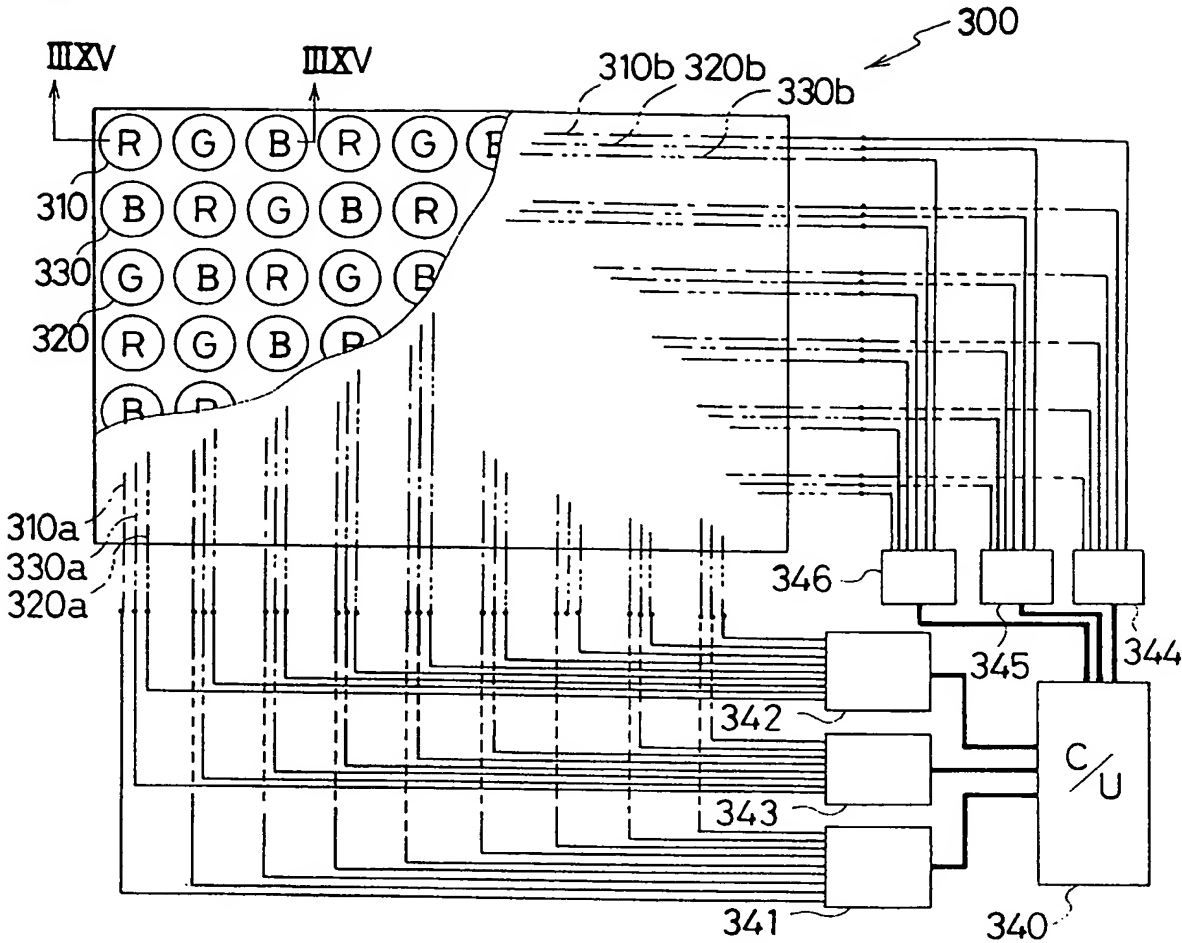


図 3 0

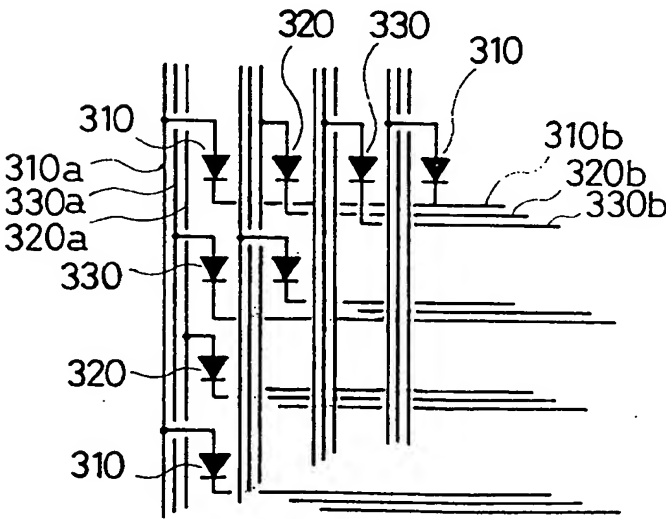


図 3 1

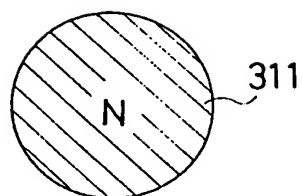


図 3 2

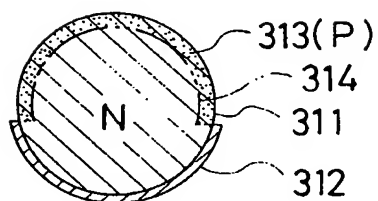


図 3 3

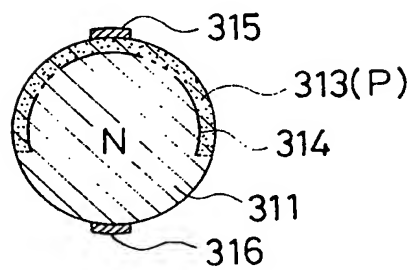
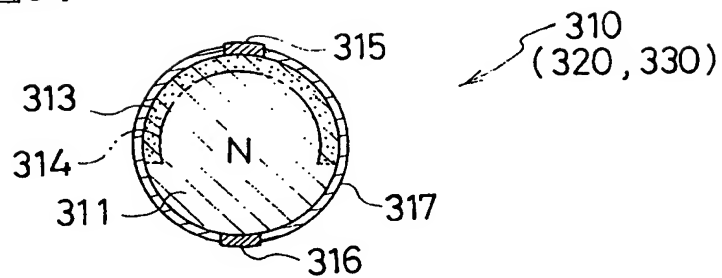


図 3 4





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02948

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01L31/042, H01L31/062, H01L31/07, H01L31/102,  
H01L33/00, C25B11/00, G09F9/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01L31/04, H01L31/10, H01L33/00, C25B11/00, G09F9/33

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1965 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 50-124586, A (Texas Instruments Inc.), September 30, 1975 (30. 09. 75) & DE, 2503452, A1 & US, 3998659, A	1 - 30
A	JP, 52-17229, A (Jack S. Kilby), September 2, 1977 (09. 09. 77) & SE, 7608483, A & NL, 7608131, A & DE, 2633878, A1 & FR, 2319962, A & US, 4021323, A & ES, 450192, A1 & AU, 1610776, A1 & US, 4100051, A & US, 4136436, A & AU, 498330, B2 & GB, 1561309, A & CA, 1073995, A1 & IT, 1066231, A	1 - 30
A	JP, 61-220482, A (Mita Industrial Co., Ltd.), September 30, 1986 (30. 09. 86) (Family: none)	1 - 30
A	JP, 5-36997, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), February 12, 1993 (12. 02. 93) (Family: none)	1 - 30
A	JP, 8-125210, A (Josuke Nakada),	1 - 30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
January 6, 1997 (06. 01. 97)

Date of mailing of the international search report  
January 14, 1997 (14. 01. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02948

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	May 17, 1996 (17. 05. 96) (Family: none)	
A	JP, 50-137488, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), October 31, 1975 (31. 10. 75), Particularly, Fig. 1 (Family: none)	14 - 17, 24, 25
A	JP, 60-41063, U (NEC Kansai, Ltd.), March 23, 1985 (23. 03. 85) (Family: none)	13 - 15, 21 - 23
A	JP, 3-29685, A (Benjamino P.L.J. Klein), February 7, 1991 (07. 02. 91), & EP, 396266, A1 & AU, 5388390, A1 & US, 5037105, A	16, 17, 23 - 25, 37 - 30
A	JP, 5-53511, A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), March 5, 1993 (05. 03. 93) (Family: none)	27, 28
A	JP, 6-302853, A (Victor Co. of Japan, Ltd.), October 28, 1994 (28. 10. 94) (Family: none)	26 - 30
A	JP, 53-43885, U (Oki Electric Industry Co., Ltd.), April 14, 1978 (14. 04. 78) (Family: none)	30
A	JP, 8-64860, A (Mitsubishi Materials Corp.), March 8, 1996 (08. 03. 96) (Family: none)	30

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> H01L31/042, H01L31/062, H01L31/07, H01L31/102,  
H01L33/00, C25B11/00, G09F9/33

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>6</sup> H01L31/04, H01L31/10, H01L33/00, C25B11/00, G09F9/33

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 50-124586, A (テキサス インストルメンツ インコーポレーテッド) 30. 9月. 1975 (30. 09. 75) & DE, 2503452, A1 US, 3998659, A	1-30
A	JP, 52-17229, A (ジャック セントクレア キルビイ) 02. 9月. 1977 (02. 09. 77) & SE, 7608483, A NL, 7608131, A DE, 2633878, A1 FR, 2319962, A	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 97

国際調査報告の発送日

14.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

印

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& US, 4021323, A ES, 450192, A1 AU, 1610776, A1 US, 4100051, A US, 4136436, A AU, 498330, B2 GB, 1561309, A CA, 1073995, A1 IT, 1066231, A	
A	JP, 61-220482, A (三田工業株式会社) 30. 9月. 1986 (30. 09. 86) (ファミリー なし)	1-30
A	JP, 5-36997, A (三洋電機株式会社) 12. 2月. 1993 (12. 02. 93) (ファミリー なし)	1-30
A	JP, 8-125210, A (中田 伏祐) 17. 5月. 1996 (17. 05. 96) (ファミリー なし)	1-30
A	JP, 50-137488, A (松下電器産業株式会社) 31. 10月. 1975 (31. 10. 75) 特に第1図 (ファミリー なし)	14-17, 24, 25
A	JP, 60-41063, U (関西日本電気株式会社) 23. 3月. 1985 (23. 03. 85) (ファミリー なし)	13-15, 21-23
A	JP, 3-29685, A (ベンジャミノ ピーター ルシアス ジョーゼフ クライン) 07. 2月. 1991 (07. 02. 91) & EP, 396266, A1 AU, 5388390, A1 US, 5037105, A	16, 17 23-25, 27-30
A	JP, 5-53511, A (豊田合成株式会社) 05. 3月. 1993 (05. 03. 93) (ファミリー なし)	27, 28
A	JP, 6-302853, A (日本ビクター株式会社) 28. 10月. 1994 (28. 10. 94) (ファミリー なし)	26-30
A	JP, 53-43885, U (沖電気工業株式会社) 14. 4月. 1978 (14. 04. 78) (ファミリー なし)	30
A	JP, 8-64860, A (三菱マテリアル株式会社) 08. 3月. 1996 (08. 03. 96) (ファミリー なし)	30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**